DE

L'ISOMÉRIE



A. PARENT, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue M^r-le-Prince, 31.

DE

L'ISOMÉRIE

PAR

Le Dr EDME BOURGOIN
Pharmacien en chef de l'hôpital du Midi,
Licencié ès-sciences physiques.



PARIS
F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR
24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

1866

DE L'ISOMÉRIE



HISTORIQUE. — DÉFINITION. — CLASSIFICATION

Lorsque l'on considère l'immense variété des corps qui font partie du domaine de la chimie, et que l'on met en regard le petit nombre d'éléments qui concourent à leur formation, on est conduit naturellement à se demander s'il n'existe pas certains corps non-seulement formés des mêmes éléments, mais de ces éléments unis dans les mêmes proportions pondérables. Une semblable question devient encore plus précise, si l'on se borne à l'examen des composés organiques, qui sont si variés et dont la formation a lieu aux dépens de trois ou quatre éléments dans la majorité des cas : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

Que l'on donne à un ouvrier un certain nombre de matériaux déterminés en matière et en poids pour construire un édifice, n'est-il pas évident qu'il pourra élever avec ces matériaux des constructions fort différentes les unes des autres. *A priori*, on pouvait prévoir qu'il en serait ainsi dans le monde matériel, et que la nature ne négligerait pas un tel moyen pour multiplier ses créations et diversifier ses molécules, sans employer d'autres ressources

nouvelles en quelque sorte qu'un arrangement différent des atomes dans le sein des composés. Comme la chimie est une science essentiellement positive. c'était évidemment à l'observation et à l'expérience qu'il fallait s'adresser pour résoudre un pareil problème; or, l'expérience est positive à cet égard : de semblables composés existent et leur étude appartient à l'histoire de l'*isomérie;* en d'autres termes, les propriétés des corps dépendent non-seulement de la nature de leurs atomes, du nombre relatif de ces derniers, mais encore de leur arrangement relatif, de la position géométrique qu'occupent dans l'espace ces atomes vis-à-vis les uns des autres.

Une semblable étude ne pouvait être abordée avec fruit qu'à partir du moment où les méthodes analytiques étaient devenues assez précises pour ne laisser aucun doute sur la vraie valeur des proportions relatives, suivant lesquelles les éléments étaient combinés. Aussi ne faut-il pas s'étonner de voir l'étude de l'isomérie remonter seulement à une trentaine d'années. Il était réservé à Berzélius d'attirer spécialement l'attention des savants sur ce point, et à partir de ce moment, les découvertes se sont multipliées comme par enchantement; mais il ne faut pas perdre de vue que, si beaucoup de questions ont été élucidées, il en reste encore beaucoup à résoudre. Ces questions ont une importance immense, car il me paraît probable que, poursuivies avec persévérance, elles permettront peut-être un jour d'aborder avec succès le problème encore si profondément inconnu de la véritable constitution des

corps. Jetons un coup d'œil rapide sur les résultats acquis avant d'aborder l'étude didactique de notre sujet.

Le point de départ de ces idées nouvelles paraît être l'acide découvert vers 1818 par un manufacturier de Thann, et confondu avec l'acide oxalique; John, en 1819, dans son *Dictionnaire de chimie*, annonce que cet acide diffère de l'acide oxalique et de l'acide tartrique, opinion confirmée par Gay-Lussac, qui donne au nouvel acide le nom d'acide racémique. Ce dernier chimiste, tout en observant la différence de solubilité du racémate et du tartrate de chaux, annonce néanmoins formellement dans ses cours que les acides racémique et tartrique ont exactement la même formule.

Berzélius reprend ces recherches en 1830, et après avoir assigné à l'acide racémique ses caractères véritables, il ajoute : « la chose importante est de découvrir jusqu'où s'étend l'isomorphie ou l'hétéromorphie des combinaisons correspondantes de ces deux acides avec les autres corps. »

A l'origine, pour Berzélius les corps isomorphes étaient ceux qui sont composés d'un égal nombre d'éléments différents, et les corps hétéromorphes ceux dans lesquels des éléments identiques et en même nombre sont combinés d'une manière différente; mais il ajoute bientôt : « J'ai pensé que je pourrais choisir entre les deux dénominations de corps homosynthétiques et de corps isomériques; le premier est formé de ομος, semblable, et de συνθητος, composé; le second de ισομερης, a la même

acception, quoiqu'il signifie particulièrement, composé de parties égales. Le dernier étant plus harmonieux, c'est pour cela que je me suis décidé à l'adopter pour désigner les corps qui ont une composition semblable, avec des propriétés différentes » (1).

Ainsi, pour l'illustre chimiste suédois, les corps isomériques sont ceux qui ont une composition chimique semblable et un même poids atomique, tout en possédant des propriétés différentes. Il exclut par cette définition les composés polymériques déjà connus (C^4H^4... N (C^4H^4); l'acide cyanique et l'acide cyanurique de Liebig et Wœhler, etc.), « par la raison, dit-il, que ces corps doivent être étudiés d'une façon plus approfondie. »

Immédiatement après ces recherches, Robiquet, dans une lettre adressée à Gay-Lussac, essaye de revendiquer la priorité des idées qui précèdent, et il cite à l'appui son mémoire intitulé : *Réflexions sur les corps isomères* (2). Mais les preuves de Robiquet sont purement spéculatives et présentent peu de valeur à côté des recherches positives de Berzélius sur l'acide paratartrique.

A la même époque, M. Dumas adresse une lettre à Ampère sur l'isomérie : il combat l'opinion de Robiquet qui voit dans les molécules organiques, du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, unis sans prédisposition quelconque ; il considère le di-

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XLVI, 1831.
(2) *Journal de pharmacie*, janvier 1831.

morphisme du soufre comme une sorte d'isomérie, et il se demande, à l'exemple de Berzélius, si les corps simples eux-mêmes ne sont pas susceptibles d'isomérie, question à laquelle il devait donner plus tard de grands développements : « On peut poser en fait que beaucoup de corps simples présentent la condition essentielle de l'isomérie, c'est-à-dire des poids atomiques identiques ou multiples » (1). Ainsi, dès l'origine, M. Dumas aborde toutes ces questions avec une remarquable lucidité et une supériorité de vue dont il devait donner bientôt tant d'admirables preuves.

Toutes ces questions étaient à l'ordre du jour et préoccupaient vivement, vers 1835, les chimistes les plus éminents : Berzélius, Liébig, Wœhler, Mitscherlich, Dumas, H. Rose, etc.

Berzélius, par exemple, ayant étudié avec soin l'acide citrique, Liebig se demande si cet acide n'est pas isomérique avec l'acide malique. L'acide malique artificiel de Scheele, désigné tour à tour sous le nom d'acide oxalhydrique (Guérin, Warry), d'acide tartrique amorphe, d'acide paratartrique (Erdmann), est enfin reconnu pour un acide spécial, l'acide saccharique, complétement distinct de l'acide tartrique (Taulow).

D'un autre côté, M. Pelouze distille l'acide malique et découvre deux isomères : un premier acide qui distille facilement et se concrète en beaux cristaux prismatiques ; un second acide, moins vo-

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XLVII, 2e série.

latil, qui reste dans la cornue et dont la composition est exactement la même. L'auteur ajoute : « M. Ampère, a qui j'ai communiqué ces résultats, m'a proposé d'appeler le premier, c'est-à-dire le plus volatil, acide maléique, et le second, acide paramaléique » (1).

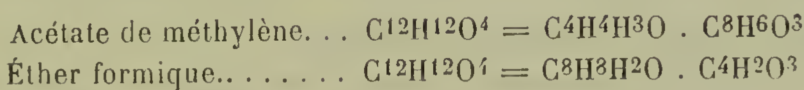
La méthode de M. Pelouze devait être extrêmement féconde et fournir toute une série de corps isomères; car on reconnut bientôt qu'un grand nombre d'acides organiques donnaient des résultats analogues. Un autre fait, important à noter, c'est que l'on ne tarda pas à démontrer que certains de ces acides isomériques, obtenus par l'action du feu, existaient dans la nature; c'est ainsi que l'identité de l'acide fumarique, retiré du *fumaria officinalis*, par le Dr Winckler, avec l'acide paramaléique de M. Pelouze, fut démontrée par Horace Demarçay sur des échantillons remis à l'auteur par Winckler lui-même. Bientôt après, l'acide équisétique, retiré par Braconnot de l'*equisetum fluviatile* fut reconnu identique par M. Regnault avec l'acide maléique.

Les faits relatifs à toutes ces discussions intéressantes sont exposés avec détails dans les *Annales de physique et de chimie* (années 1833 à 1835).

Mais la découverte qui exerça une grande influence sur l'histoire de l'isomérie est, sans contredit, la détermination de la nature de l'esprit de bois par MM. Dumas et Péligot, en 1835; ce corps, caractérisé

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LVI, p. 74.

par ces savants comme un corps analogue à l'alcool ordinaire, fournit en effet un grand nombre de dérivés qui sont isomériques avec ceux de la série alcoolique ordinaire. De semblables faits attirèrent vivement l'attention de MM. Dumas et Péligot : « Il n'échappera à aucun chimiste exercé que l'acétate de méthylène est isomérique avec l'éther formique ordinaire, comme on le voit dans les formules qui suivent :



Acétate de méthylène. . . $C^{12}H^{12}O^4 = C^4H^4H^3O \cdot C^8H^6O^3$
Éther formique.. . . . . . . $C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^3H^2O \cdot C^4H^2O^3$

le formiate de méthylène présente d'ailleurs, de même que l'acétate, une isomérie remarquable : il a la même formule que l'acide acétique hydraté : $C^8H^6O^3H^2O$ » (1).

Les brillantes découvertes qui, dans le même ordre d'idées, suivirent bientôt celle de l'alcool méthylique, je veux dire, celles des alcools éthalique, amylique, caprylique, butylique, etc., etc., devaient bientôt singulièrement multiplier ces cas d'isomérie, et étendre considérablement sur ce point le domaine de la science.

De nouveaux faits, mais dans un ordre différent, ne tardèrent pas à surgir. En 1836, MM. Dumas et Péligot, revenant sur les dérivés de la série méthylique, obtiennent un sulfométhylate de baryte particulier, en faisant arriver de l'acide sulfurique anhydre dans l'esprit de bois; les cristaux formés,

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LVIII, p. 47 et 49.

étant tout différents de ceux que le sulfométhylate ordinaire donne dans les mêmes circonstances, « cependant la composition du sel que produit l'acide sulfurique anhydre ne diffère en rien de celle du sel que l'acide ordinaire aurait donné » (1).

Des expériences analogues tentées l'année suivante par M. Regnault sur l'hydrogène bicarboné, conduisirent leur auteur à préparer un sel de baryte ayant tous les caractères de l'iséthionate de baryte déjà décrit par Magnus et Liebig (2).

En 1839, l'étude de l'alcool amylique donna lieu à un fait singulier; au lieu d'obtenir par déshydratation le carbure $C^{10}H^{10}$ correspondant à cet alcool. M. Cahours obtint un carbure deux fois plus condensé et répondant à la formule $C^{20}H^{20}$; c'était là une anomalie apparente qui devait être expliquée quelques années après; en effet, en 1844, M. Balard reprenant l'étude de l'huile de pomme de terre, démontra que par l'emploi du chlorure de zinc, on peut en retirer le véritable amylène $C^{10}H^{10}$; mais il observe qu'en même temps il y a production de carbures isomériques plus condensés, répondant aux formules $C^{20}H^{20}$, $C^{40}H^{40}$; ce travail présente donc, au point de vue qui nous occupe, une importance capitale. Des faits de cette nature avaient été signalés dès l'année 1840, par M. H. Deville, à la suite d'un travail remarquable sur l'essence de térébenthine: M. Deville fit voir, en effet, que ce car-

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXI, p. 199.

(2) *Annales de physique et de chimie*, t. LXV, p. 111.

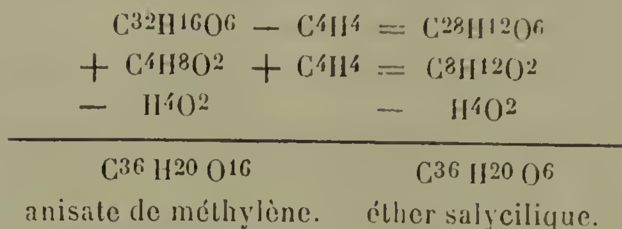
bure, traité par l'acide sulfurique, donne plusieurs produits dérivés, entre autres un carbure d'une densité double, le ditérébène.

D'autres recherches non moins importantes prennent leur point de départ dans les beaux travaux de M. Regnault sur l'éther chlorhydrique. Faisant réagir le chlore sur cet éther, il obtint toute une série de composés chlorés isomères avec les composés chlorés dérivés de la liqueur des Hollandais « l'isomérie est ici complète, car non-seulement la composition est la même, mais encore les densités de vapeur sont identiques ; l'ordre d'arrangement des atomes est seul différent » (1). Comme complément de ces recherches, en 1847, M. Isidore Pierre découvre la liqueur des Hollandais trichlorée, isomérique avec l'éther chlorhydrique quadrichloré. Les faits de ce genre se sont multipliés et ont donné lieu à des discussions intéressantes, jusque dans ces derniers temps.

En 1845, M. Cahours, dans son travail remarquable sur les acides à six équivalents d'oxygène, insiste sur différents cas d'isomérie fort curieux, « Les séries anisique et salycilique nous présentent des cas d'isomérie nombreux et pleins d'intérêt : ainsi, tous les éthers que forme l'acide anisique et ses dérivés avec l'esprit de bois, possèdent la même composition que ceux qu'on obtient au moyen de l'acide salycilique et de l'alcool, ce qui doit être, puisque l'acide anisique ne diffère de l'acide saly-

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXXI, p. 376.

cilique que par C^4H^4 en plus, et l'esprit de bois de l'alcool par C^4H^4 en moins » (1).



Tandis que les chimistes étaient dirigés dans cette voie, l'isomérie faisait de précieuses conquêtes à la suite des magnifiques recherches de M. Biot sur la lumière polarisée : c'était là, en effet, pour sonder la structure moléculaire des corps un nouveau réactif, infiniment plus délicat que les réactifs du chimiste. Dès l'année 1839, M. Biot publiait un premier mémoire intitulé *De l'Emploi de la lumière polarisée pour distinguer les corps isomères* (2). La puissance de ce nouveau réactif devait se révéler d'une façon éclatante entre les mains de M. Pasteur, qui publia une série de recherches sur le dimorphisme. sur les relations entre les formes cristalline, la composition chimique et le pouvoir rotatoire des corps. La découverte des acides tartriques droit et gauche, de l'acide tartrique inactif, etc., devenait en quelque sorte la conséquence obligée de tous ces travaux. A ce propos, M. Pasteur avance une vérité trop souvent méconnue par les chimistes, à savoir : « que l'étude relative à la constitution moléculaire des corps doit être abordée non-seulement

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XIV, 3e série.
(2) *Annales de physique et de chimie*, t. LXIX, 1838.

par des recherches chimiques, mais encore par toutes les autres épreuves que fournissent la physique et la cristallographie. » Quoi qu'il en soit, les recherches nombreuses dont les acides tartriques ont été l'objet de la part de MM. Biot, Pasteur, Frémy, Laurent, Gerhardt, et plus récemment de MM. Dessaignes, H. Schiff, etc., ont révélé tout un ensemble de faits de la plus haute importance.

Enfin d'autres cas d'isomérie, en dehors des alcools, des acides et des éthers, furent acquis à la science, à la suite de la belle découverte des ammoniaques composés par M. le professeur Würtz, découverte complétée par les savantes recherches de M. Hoffmann.

Puis viennent successivement : les travaux sur l'ozone, poursuivis avec tant de persévérance par MM. Schœnbein, Andrews et Tait, de Babo, etc. ;

Une thèse de E. Robiquet sur l'isomérie;

Un mémoire sur les acides isomériques, par Gottlieb ;

Les recherches curieuses de Péan de Saint-Gilles sur le sesquioxyde de fer modifié par la chaleur ;

Les mémoires de M. Berthelot sur le soufre, sur les sucres, l'essence de térébenthine, etc.; ceux de M. Cahours sur les corps isomères en général ; de M. Pasteur sur les alcools amyliques isomériques, etc.; enfin les belles recherches de M. le professeur Wurtz sur l'aldéhyde et ses dérivés, les mémoires du même auteur sur l'isomérie dans les séries lactique et glycolique ; ceux plus récents encore (1864) sur l'isoméric dans les alcools et les glycols.

Bien d'autres travaux ont été faits sur l'isomerie par des chimistes distingués, mais j'ai dû me borner, dans cet aperçu rapide, à indiquer seulement les plus importants.

Tous les développements qui précèdent vont me permettre de définir maintenant ce que l'on doit entendre par corps isomères :

Ce sont des corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais jouissant de propriétés différentes. On le voit, pour moi, sous la rubrique *isomérie*, je comprends le polymorphisme, l'allotropie et l'isomérie proprement dite. On a cherché à séparer de l'isomérie le polymorphisme et l'allotropie, mais je ne puis me ranger à cette manière de voir, et avec M. le professeur Wurtz, je définis l'allotropie : l'isomérie dans les corps simples (1) ; le polymorphisme : une isomérie physique.

Quant à la classification des corps isomères, j'adopterai celle que M. le professeur Berthelot (2) a adoptée dans ses leçons au Collége de France, et qui est la suivante :

Isomérie	1° physique			Isomérie physique
	2° chimique.	1re classe.		Compositions équivalentes.
		2e classe.	1er ordre.	Polymérie.
			2e ordre.	Métamérie.
			3e ordre.	Kénomérie.
			4e ordre.	Isomérie propr. dite.

(1) *Traité de chimie médicale*, t. I, p. 131.

(2) *Leçons du Collége de France*, 1865 (notes particulières).

Cette classification méthodique me permet de diviser mon sujet en deux sections :

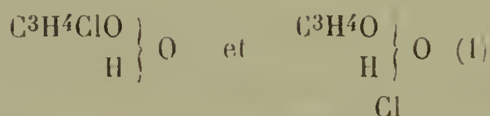
Dans la première, j'exposerai la partie théorique de mon sujet et je le diviserai en trois parties : 1° isomérie physique; 2° isomérie chimique; 3° comme application, je rechercherai, dans un paragraphe spécial, à quels caractères on reconnaît que deux corps sont isomères ou identiques, et comment on peut, dans le premier cas, les transformer l'un dans l'autre; question d'une importance capitale dans l'histoire de l'isomérie.

Dans la seconde, je développerai les cas d'isomérie les plus remarquables, soit dans les corps simples, soit dans les corps composés, particulièrement dans les carbures d'hydrogène, les alcools, les aldéhydes, les acétones, les acides, les éthers et les alcalis organiques.

J'arrive enfin, en terminant cette introduction, aux formules qu'il convient d'employer pour représenter les corps isomères; ici l'emploi des formules rationnelles s'impose en quelque sorte, et nulle part le besoin ne s'en fait plus impérieusement sentir que dans la question qui nous occupe : employer des formules brutes serait s'exposer à confondre perpétuellement les corps isomères. — Mais il ne faut pas attacher aux formules dites rationnelles plus d'importance qu'elles ne peuvent en avoir; à mon avis, il faut les regarder seulement comme un langage qui traduit les données de l'expérience.

Pour beaucoup de chimistes, les formules typi-

ques permettent seules de faire une distinction convenable entre les corps isomères : c'est une erreur. J'emploierai exclusivement les formules que mon savant maître, M. le professeur Berthelot, a préconisées dans ses écrits les plus récents et dans ses leçons du Collége de France. Sans entrer dans d'autres détails sur ce point, j'ajouterai que ma manière de voir sur les formules rationnelles se trouve en quelque sorte légitimée par les paroles suivantes : « M. Kolbe, dit M. le professeur Wurtz, « me reproche d'avoir proposé deux formules ra- « tionnelles pour représenter l'acide chloropropio- « nique :



« et il dit que sa conscience lui défend d'adopter « une pareille conclusion. Ma conscience, continue « M. Wurtz, est moins délicate : j'envisage les for- « mules rationnelles comme un moyen d'exprimer « le mode de dérivation, les liens de parenté, les « réactions des corps, et je ne partage pas l'avis « de M. Kolbe qui s'efforce d'exprimer, à l'aide « des formules rationnelles, le groupement des « atomes » (2).

(1) C = 12; H = 10; = 16.

(2) *Annales de physique et de chimie*, t. LIX, 1860.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

ISOMÉRIE PHYSIQUE.

L'isomérie physique comprend les corps qui ne diffèrent entre eux que par des propriétés purement physiques, les propriétés chimiques étant sensiblement les mêmes ou temporairement modifiées, mais les différences s'évanouissant quand ces corps traversent une combinaison. Cette définition va devenir très-claire en citant quelques exemples.

« Faites, dit M. Dumas, du bi-iodure de mercure « à froid ; il sera d'une belle couleur rouge : c'est « celle que vous admirez dans la substance que « renferme ce flacon ; mais distillez-le, de rouge « qu'il était il deviendra d'un beau jaune-citron..... « Que j'écrase cet iodure jaune en appuyant for- « tement sur lui avec une baguette de verre et aus- « sitôt dans tous les points touchés la couleur jaune « fait place à la couleur primitive... D'ailleurs on « s'est assuré que le changement de couleur est ac- « compagné d'un changement dans la forme cris- « talline... » (1).

Ajoutons enfin que le sel régénéré aura dans tous

(1) *Cours de philosophie chimique*, 1837, p. 294.

les cas exactement les mêmes propriétés, et que la différence produite par la sublimation aura complétement disparu par le contact de la baguette. M. Dumas indique du reste la cause probable du phénomène; citons d'autres exemples pour achever d'établir la définition que j'ai donnée.

Le quartz se trouve à l'état cristallisé dans la nature; or, certaines variétés dévient à droite le plan de polarisation, d'autres le dévient à gauche et avec une intensité exactement égale; pulvérisez les deux échantillons, tout pouvoir rotatoire aura complétement disparu; il en sera de même si on opère la dissolution dans un alcali, car l'expérience prouve que l'on obtient deux dissolutions identiques, n'exerçant plus aucune action sur la lumière polarisée, jouissant exactement des mêmes propriétés physiques et chimiques; il paraît donc évident que dans le cas des deux substances cristallisées, l'isomérie est due à un arrangement particulier des molécules chimiques entre elles, et non à la disposition des atomes dans chaque molécule considérée isolément, déduction confirmée par l'examen cristallographique, puisque J. Herschell fait remarquer que les cristaux qui déviaient à droite étaient hémièdres à droite, et que ceux qui déviaient à gauche étaient hémièdres à gauche; en d'autres termes, l'hémiédrie et par suite l'isomérie doit être rapportée à une cause purement physique : l'arrangement des molécules entre elles pour constituer les cristaux élémentaires. Précipite-t-on maintenant le quartz de sa dissolution alcaline par

de l'acide chlorhydrique, on obtient dans les deux cas un précipité gélatineux identique.

Chacun sait que l'acide arsénieux nouvellement obtenu est transparent, mais que, abandonné à lui-même, il finit par prendre un aspect porcelainé, l'opacité marchant de la circonférence au centre; d'autres causes peuvent amener cette transformation, par exemple le broyage seul change l'acide vitreux en acide opaque; inversement, par la fusion ou par une ébullition prolongée, l'acide porcelainé devient vitreux, car sa solubilité augmente peu à peu, jusqu'à devenir égale à celle de l'acide transparent. Au reste, les autres propriétés physiques sont également différentes; par exemple, la densité de l'acide vitreux est égale à 3,738; celle de l'acide opaque à 3,699; j'ajoute que les deux acides engagés dans les combinaisons donnent des composés identiques. L'isomérie physique est due ici sans doute à cette propriété que possède l'acide arsénieux de cristalliser sous deux formes incompatibles, en octaèdres réguliers, en primes rhomboïdaux droits (1).

C'est également à l'isomérie physique qu'il faut rapporter les différences que l'on observe entre le massicot et la litharge; ce dernier corps humecté d'acide acétique se carbonate assez promptement; le premier, dans les mêmes circonstances, n'est attaqué qu'avec une extrême lenteur; mais les deux carbonates obtenus sont identiques.

(1) Wöhler, *Annales de physique et de chimie*, t. LI, 2e série.

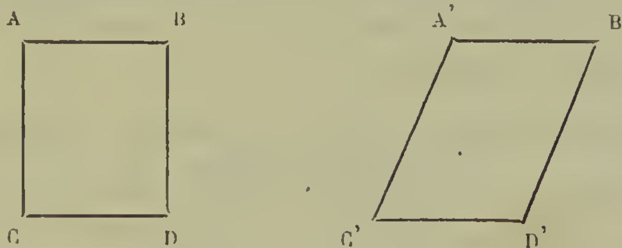
La glycose ordinaire, chauffée brusquement à 100 degrés, se déshydrate; mais elle reste soluble dans l'eau, et la dissolution possède un pouvoir rotatoire bien déterminé et invariable, moitié moindre que celui du corps primitif; on pourrait croire que cette différence tient à deux états distincts, relatifs à la constitution intime qui serait différente dans chaque cas, mais il s'agit ici en réalité d'une isomérie physique; en effet, si l'on déshydrate lentement la glycose dissoute dans l'eau, en opérant à une basse température, elle manifestera immédiatement le même pouvoir rotatoire que la glycose hydratée, preuve que la composition des deux substances dissoutes est la même; mais ce pouvoir diminue graduellement et finit par arriver à la valeur fixe, de telle sorte que la glycose ordinaire éprouve à la longue, par le seul fait de sa dissolution, la même transformation que celle qui est produite subitement sous l'influence de la chaleur. Cependant cet exemple touche de très-près à l'isomérie chimique, car cette même glycose forme avec le chlorure de sodium un composé qui présente, quant à ses propriétés optiques, sous l'influence du temps, les mêmes variations que son générateur, preuve que ce dernier affecte dans la combinaison les états divers qu'il peut offrir à l'état libre.

Si j'ai cité cet exemple, c'est afin de montrer que la nature ne procède jamais par sauts brusques dans ses créations, de telle sorte que tous les phénomènes qu'elle nous présente s'enchaînent mutuellement, suivant un ordre d'une admirable régularité : d'où

il suit que les divisions que j'ai admises dans l'isomérie ne doivent pas être prises dans un sens rigoureux et absolu, mais seulement comme propres à faciliter l'étude des faits mis en évidence par l'observation et l'expérience.

Je pourrais multiplier les exemples d'isomérie physique, mais ceux qui précèdent sont suffisants, je pense, pour donner une idée précise des phénomènes qu'elle comprend. Je préfère m'arrêter un instant sur un fait très-général et très-important, à savoir, les phénomènes calorifiques qui ont trait à l'isomérie physique.

En thèse générale, la transformation d'un corps dans son isomère donne lieu à un phénomène soit calorifique, soit lumineux ; tantôt il y a absorption, tantôt il y a dégagement de chaleur. Soit un système A B C D ; que par une cause quelconque, par



l'action directe de la chaleur par exemple, ce système devienne A' B' C' D'. Il sera nécessaire pour amener cette transformation d'effectuer un certain travail répondant, je suppose, à une absorption de chaleur ; eh bien, pour que le nouveau système reprenne son état primitif, il faut et il suffit qu'il y ait production d'un travail effectif et positif précisément égal au travail dépensé, pour amener la pre-

mière transformation ; aussi, dans le cas particulier que je viens de citer, si tout le travail se transforme en chaleur, cette dernière sera rigoureusement égale à la chaleur primitivement absorbée. Ceci s'applique, par exemple, à l'isomérie physique du soufre : un cristal de soufre obtenu par fusion est-il abandonné à lui-même, il repasse lentement dans le quatrième système en dégageant de la chaleur.

Dans certains cas, il peut y avoir dégagement de lumière au moment de la transformation isomérique; tel est le cas de l'acide arsénieux. D'après H. Rose (1), quand on laisse lentement refroidir dans l'obscurité une dissolution d'acide arsénieux vitreux dans l'acide chlorhydrique, de chaque cristal, au moment de sa formation, jaillit un flot lumineux; les cristaux ainsi obtenus restent transparents, et, chose curieuse, ces cristaux, pas plus que ceux de l'acide opaque, ne sont susceptibles, par une nouvelle cristallisation, de reproduire ce même phénomène lumineux.

Ces phénomènes sont du même ordre que les phénomènes calorifiques. L'effet, dans les deux cas, est dû, non à une différence essentielle et fondamentale, mais à la production d'ondes à périodes variables, appartenant à différentes portions de l'échelle de la radiation. — Il y a là un ensemble de faits qui, à mon sens, est susceptible d'étendre singulièrement le domaine de l'isomérie, lorsque les chimistes

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXI (2e série), p. 288, et t. III (3e série), p. 251.

et les physiciens se seront plus profondément engagés dans cette voie. Mais revenons à notre sujet.

On vient de voir que, dans l'isomérie physique, il y avait dans l'immense majorité des cas production de phénomènes calorifiques ; il ne faudrait pas croire qu'il s'agît là d'un phénomène spécial, appartenant uniquement à cette isomérie, car la même chose s'observe dans l'isomérie chimique : « Il était facile d'annoncer *a priori* l'existence générale de cette relation..... Elle s'explique dans les théories actuelles par la proportionnalité que l'on admet entre les effets des phénomènes thermiques et ceux des phénomènes mécaniques. Car, pour opérer la transformation d'un corps dans son isomère, il faut exécuter une certaine suite de travaux : chacun de ces travaux répond à un dégagement ou à une absorption de chaleur..... la compensation précise ne saurait exister que dans des cas exceptionnels » (1).

CHAPITRE II

ISOMÉRIE CHIMIQUE.

La définition que j'ai donnée de l'isomérie physique me permet maintenant de définir rigoureusement l'isomérie chimique : on doit comprendre sous ce nom les corps isomères qui sont doués d'un ensemble de propriétés chimiques particulières à

(1) Berthelot, *Leçons de la Société chimique*, 1864-1865, p. 16.

chacun d'eux et qui peuvent notamment être engagés dans les combinaisons avec leurs caractères spéciaux, de façon à être régénérés au besoin avec leurs propriétés initiales.

J'ajoute cependant qu'il n'est pas nécessaire que cette propriété se retrouve dans toutes les combinaisons, mais qu'il suffit qu'elle persiste dans un seul cas bien déterminé ; que si, par exemple, cette circonstance se présente dans une combinaison pour deux corps donnés, l'isomérie de ces derniers est une isomérie chimique, alors que dans tous les autres cas, ces deux corps sont retirés de leurs combinaisons sous un état rigoureusement identique.

Les cas d'isomérie chimique étant très-nombreux et souvent fort différents les uns des autres, il est nécessaire d'établir ici des divisions convenables pour en faciliter l'étude. — On peut établir deux grandes sections : dans la première, placer les corps isomères qui ne présentent entre eux aucune relation générale, ce qui constitue la classe des compositions équivalentes ; dans la seconde, viennent se ranger des corps isomères dont on peut prévoir les générateurs prochains ou qui présentent dans leurs propriétés un certain nombre de réactions communes et générales ; cette seconde section comprenant : 1° la polymérie, 2° la métamérie, 3° la kénomérie, 4° l'isomérie proprement dite.

PREMIÈRE CLASSE.

Compositions équivalentes.

Sous le nom générique de compositions équivalentes, je comprends tous les corps qui, avec une même composition centésimale, jouissent de propriétés distinctes, complétement indépendantes les unes des autres.

Aucun lien nécessaire ne rattache ces corps les uns aux autres, et l'on peut dire, avec M. le professeur Berthelot, « que leur isomérie chimique est « due au hasard des arrangements numériques. »

Si l'on songe que le nombre des composés organiques est véritablement immense, si l'on se rappelle d'autre part que trois ou quatre éléments ont suffi à la nature pour les construire, on concevra facilement que le nombre des corps qui présentent des compositions équivalentes doit être considérable, ce qui a lieu en effet. Est-ce à dire cependant qu'un certain nombre de ces corps ne présentent pas, en réalité, des liens de parenté qui nous ont échappé jusqu'à présent, et qu'ils n'appartiennent pas à d'autres divisions, à la métamérie, par exemple? la chose est vraisemblable. Mais, à mon sens, le propre des sciences expérimentales est de marcher du connu à l'inconnu, de baser nos conceptions sur les faits actuels, sauf à modifier nos idées et nos classifications dès que de nouvelles acquisitions, élargissant le domaine de la science, font surgir de nouvelles vérités et établissent une corré-

lation entre des faits d'abord isolés, mais reliés en réalité par une filiation précise et positive. Je ne saurais trop répéter que je n'attache pas à la classification que j'ai adoptée une valeur absolue, et que si je m'en suis servi, c'est que je pense que, plus que toute autre, dans l'état présent de la science, elle permet de classer, d'une façon simple et méthodique, tous les faits relatifs à l'isomérie.

Ceci dit, je reviens aux compositions équivalentes. Tantôt les corps que je comprends sous cette rubrique, possèdent la même formule, voire même un certain nombre de propriétés physiques communes ; tantôt, et c'est le cas le plus commun, les formules sont différentes, multiples, par exemple, les unes des autres. Dans certains cas, la fonction est analogue ou même identique ; mais le plus souvent parmi ces corps isomériques, les uns jouent le rôle d'un acide, d'un éther ; les autres, celui d'un aldéhyde, d'un alcool, d'un phénol, etc. ; bref, il n'y a aucune relation nécessaire, ni entre les propriétés physiques, comme la densité, la chaleur spécifique, l'indice de réfraction, etc., ni entre les propriétés chimiques, la fonction, les transformations obtenues par réduction, par oxydation, par chloruration, etc. Notons enfin que ces corps, tout en présentant la même composition centésimale, tirent leur origine de sources très-variées et en général totalement indépendantes les unes des autres.

Les développements qui précèdent indiquent évidemment que la synthèse d'un corps donné ne sau-

rait être déduite *à priori*, ni de la connaissance des éléments qui la constituent, ni de celle de sa composition pondérable, ni même de celle de sa formule ou de sa fonction chimique ; il faut encore, sous peine d'échouer ou de ne réussir qu'accidentellement, avoir égard aux réactions de ce corps, à son mode d'origine, à ses dédoublements, en un mot à l'ensemble de toutes ses propriétés réunies, ce qui légitime l'importance de l'étude de l'isomérie ; il faut de toute nécessité mettre en ligne de compte, et la nature des éléments, et leur proportion relative, et leur arrangement.

Pour achever ce qui a trait aux compositions équivalentes, il me suffira maintenant de citer quelques exemples pour préciser ces idées générales.

Il existe, par exemple, un certain nombre de corps qui répondent à la formule n C H O, tels que (1) :

L'acide acétique.........	$C^4H^4(O^4)$
L'acide éthylcarbonique....	$C^4H^4(C^2H^2O^6)$
L'acide lactique..........	$C^6H^4(H^2O^2)(O^4)$
La glycose................	$C^{12}(H^2O^2)^6$

Autre exemple :

A la même formule brute. $C^8H^8O^4$ répondent :

1° L'éther acétique......	$C^4H^4(C^4H^4O^4)$
2° L'acide butyrique.....	$C^8H^8(O^4)$

Rien de plus dissemblable que ces deux derniers composés.

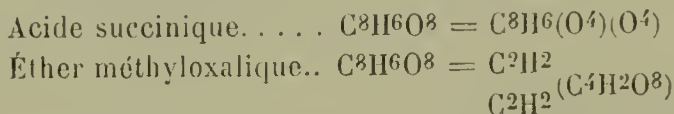
(1) C = 6 ; H = 1 ; O = 8.

Le premier est un éther, c'est-à-dire un corps neutre qui, sous l'influence des alcalis, se décompose en donnant, d'une part un acétate, d'autre part de l'alcool ordinaire, c'est-à-dire deux corps qui renferment chacun quatre équivalents de carbone; sa stabilité est telle que, sous l'influence du temps et par l'action seule de l'eau, il se dédouble en partie pour reproduire ses générateurs; bref, c'est un composé secondaire.

Le second corps est un acide; traité par les alcalis, il donne naissance à un sel; il fournit une série de dérivés qui renferment huit équivalents de carbone, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un corps unitaire, l'eau seule ne peut l'altérer, etc., etc.

De même la trialdéhyde 3 ($C^4H^4O^2$) ne présente aucune relation avec l'acide leucique $C^{12}H^{10}$ (H^2O^2(O^4), bien que la composition centésimale soit exactement la même.

Même relation entre l'acide succinique d'une part, et l'éther méthyloxalique de l'autre:



Acide succinique. . . . . $C^8H^6O^8 = C^8H^6(O^4)(O^4)$

Éther méthyloxalique.. $C^8H^6O^8 = \begin{matrix} C^2H^2 \\ C^2H^2 \end{matrix}(C^4H^2O^8)$

Et cependant quelles différences entre ces deux corps! L'acide succinique, assez soluble dans l'eau, se volatilise vers 250° en perdant deux équivalents d'eau H^2O^2, tandis que l'éther méthyloxalique, presque insoluble dans l'eau, se volatilise sans décomposition vers 160°; de plus, les fonctions chimiques sont essentiellement différentes.

Il serait facile de multiplier ces exemples, mais ceux que j'ai cités sont suffisants, je pense, pour justifier la section des compositions équivalentes.

DEUXIÈME CLASSE

PREMIER ORDRE.

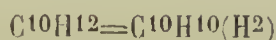
Polymérie

La polymérie comprend les corps qui ont des équivalents multiples les uns des autres et qui peuvent s'engendrer directement entre eux.

C'est ainsi que l'acide cyanique se transforme en acide cyanurique, et que celui-ci par la distillation reproduit son générateur.

A un point de vue général, on peut diviser les corps organiques en deux séries, les corps complets et les corps incomplets : ces derniers seuls sont susceptibles de polymérie, ainsi que l'expérience et la théorie l'indiquent.

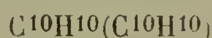
Soit, en effet, le carbure complet



$$C^{10}H^{12}=C^{10}H^{10}(H^2)$$

On peut lui enlever 4 volumes d'hydrogène, ce qui donne l'amylène $C^{10}H^{10}$ (—) ; ce carbure est incomplet, il peut se combiner soit avec 4 volumes d'hydrogène pour fournir de l'hydrure d'amylène, soit avec 4 volumes de vapeur d'eau, H^2O^2, pour fournir l'hydrate d'amylène, si bien étudié par

M. le professeur Wurtz ; soit enfin d'une manière générale, avec 4 volumes d'un corps quelconque, simple ou composé ; on peut concevoir en un mot qu'il existe dans la molécule un vide capable d'être comblé par un volume précisément égal au volume d'hydrogène qui a été primitivement enlevé. S'il en est ainsi, on comprend très-bien que ce vide puisse être comblé par une molécule même d'amylène, ce qui donne le diamylène



$$C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10})$$

Dès lors la polymérie n'apparaît plus que comme un cas particulier d'une propriété spéciale et inhérente à la structure même de l'amylène, en un mot, le diamylène se forme en vertu d'une véritable combinaison chimique, analogue à celle qui produit :

Le bromure d'amylène. . . . . . $C^{10}H^{10}Br^2$
L'hydrate d'amylène. . . . . $C^{10}H^{10}H^2O^2$
L'iodhydrate d'amylène. . . . . $C^{10}H^{10}HI$, etc., etc.

Il y a plus ; si à l'amylène on ajoute H^2 ou tout autre corps complet et équivalent comme l'eau, H^2O^2, le brome Br^2, il est évident que le composé résultant sera lui-même complet et sans doute incapable d'éprouver des transformations polymériques. Au contraire, si la molécule ajoutée est elle-même incomplète, ce qui est le cas de l'amylène, on conçoit que le polymère formé puisse constituer à son tour un corps incomplet susceptible de s'assimiler encore les éléments du générateur primitif. Or, c'est précisément ce que l'expérience

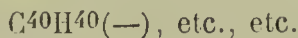
confirme ; on peut dire, par exemple, que dans la formation du diamylène la seconde molécule d'amylène est entrée en combinaison, en conservant sa structure primitive de molécule incomplète, ce qui donne


$$C^{10}H^{10}(C^{10}H^{10}[-]) = C^{20}H^{20}(-)$$

Au même titre, la diamylène pourra engendrer


le triamylène $C^{30}H^{30}(-)$;

ce dernir, le tétramylène,


$C^{40}H^{40}(-)$, etc., etc.

Ainsi, la théorie indique que la polymérie est illimitée. Ceci ne signifie pas que tous ces polymères puissent exister en réalité, car l'existence réelle des corps dépend d'une foule de circonstances parmi lesquelles celles qui ont trait à la stabilité ne peuvent pas toujours être réalisées par les moyens dont nous disposons dans nos laboratoires.

Les propriétés physiques des polymères donnent lieu à quelques considérations générales importantes :

1° Le point d'ébullition s'élève avec la condensation ;

2° La densité à l'état liquide augmente graduellement ;

3° Tandis que la densité de vapeur et l'équivalent doublent, la chaleur spécifique conserve sensiblement la même valeur.

Les deux premières propriétés sont en rapport avec le dégagement de chaleur qui se manifeste au

moment de la transformation polymérique, dégagement qui pourrait être annoncé *à priori*, puisque la polymérie n'est en définitive qu'un cas particulier de la combinaison chimique. Au reste, ce dégagement de chaleur peut être démontré de plusieurs manières, soit directement en traitant, à l'exemple de M. le professeur Berthelot, le térébenthène par une trace de fluorure de bore, soit indirectement en comparant la chaleur de combustion de deux molécules d'amylène à celle d'une molécule de diamylène. On sait également que la formation des polymères peut être réalisée avec dégagement de chaleur par l'action de l'acide sulfurique sur un grand nombre de corps organiques; mais ici l'emploi de l'acide sulfurique conduirait à un résultat peu décisif, malgré la grande quantité de chaleur dégagée dans cette circonstance, parce qu'indépendamment de la formation des polymères, il y a production de produits secondaires, d'acide amylénosulfurique par exemple.

Au point de vue de leurs propriétés chimiques, les corps polymères peuvent être divisés en deux séries :

1° Ceux dans lesquels la condensation est définivement acquise et qui réagissent d'une seule pièce dans leurs combinaisons; tel est le cas de la benzine considérée comme un polymère de l'acétylène



$$C^{12}H^6 = 3\,C^4H^2$$

Je propose de les appeler : *composés polymériques unitaires ;* étant bien entendu qu'en raison de leur

nature plus condensée même, ils pourront reproduire leurs générateurs quand, par une destruction méthodique, on les soumettra à l'action de réactifs suffisamment énergiques, mais avec cette circonstance toutefois qu'ils fourniront aussi une série de composés intermédiaires renfermant plus de carbone que le générateur primitif lui-même. Tel est le cas des carbures éthyléniques $C^{2n} H^{2n}$.

2° Ceux qui reproduisent leur générateur ou les dérivés de ce dernier, quand on cherche à les faire entrer dans des combinaisons stables.

Je propose de les désigner sous le nom de : *composés polymériques par juxtaposition.*

Ici la complication moléculaire ne persiste pas en général, sans doute parce que la fusion des molécules génératrices n'est pas assez intime pour résister au choc des agents chimiques, dès que ceux-ci réagissent avec une notable énergie. C'est ainsi que l'essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$, donne de la benzoïne. . . . . $C^{14} H^{6} O^{2} (C^{14} H^{6} O^{2})$, laquelle, oxydée avec ménagement, fournit de l'acide benzilique. Cherche-t-on à pousser l'oxydation plus loin, on retombe sur des corps à 14 équivalents de carbone, sans qu'il soit possible d'engendrer des dérivés possédant une condensation intermédiaire.

J'ajouterai enfin que le retour du polymère à son état initial peut s'effectuer, dans tous les cas, à l'aide de deux méthodes générales :

1° Par l'emploi de la chaleur. C'est ainsi que l'acide cyanurique soumis à la distillation reproduit l'acide cyanique, etc.;

2° Par la transformation du polymère en un dérivé normal du générateur lui-même. Ainsi, étant donnée la benzoïne, on la transformera en acide benzilique ; ce corps oxydé fournira l'acide benzoïque ; or, le benzoate de chaux traité par un formiate alcalin suivant la méthode de M. Piria, donnera enfin l'essence d'amandes amères.

DEUXIÈME ORDRE.

Métamérie.

La métamérie comprend les corps qui ayant même formule brute, avec des propriétés distinctes. proviennent de la combinaison de générateurs différents ou identiques, présentant dans le premier eas entre eux une eertaine parenté.

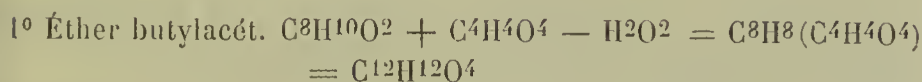
Il résulte de cette définition que les corps métamères ont le même équivalent.

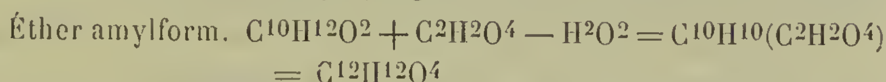
Quant à leurs propriétés physiques, tantôt elles sont extrêmement analogues ou même identiques pour certaines d'entre elles : le point de fusion pour les eorps qui sont solides, le point d'ébullition pour les liquides, la densité, l'indice de réfraetion, le eoeffieient de dilatation, ete., etc., peuvent ne présenter aucune différence ; tantôt un eertain nombre de ces propriétés sont communes et d'autres sont notablement ou essentiellement différentes ; enfin, dans eertains cas, tous les earactères soit physiques, soit chimiques, sont distincts, et les corps ne se rapproehent plus qu'au point de vue de leur mode de génération : les propriétés physiques sont dis-

tinctes, la fonction change, le système général des réactions ne présente plus aucune analogie ; bref, les seuls caractères communs sont ceux qui résultent de la définition. Quand cette dernière circonstance se présente, on conçoit que les corps peuvent être rangés à volonté soit dans la métamérie, soit dans les compositions équivalentes : tel est le cas de l'acide acétique comparé à l'éther méthylformique.

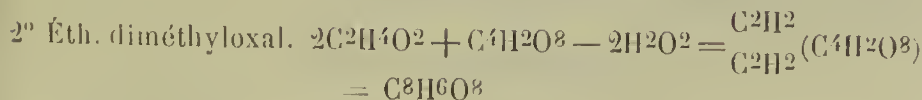
En raison même de la complexité avec laquelle la métamérie se présente à l'étude, il me paraît nécessaire, à l'exemple de M. le professeur Berthelot, d'établir ici un certain nombre de subdivisions générales comprenant les cas principaux qui peuvent se présenter. On peut admettre la classification suivante :

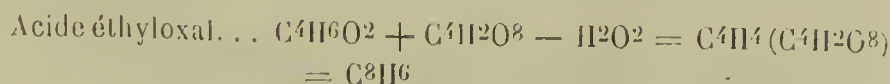
1[er] *groupe*. — Métamérie résultant de la combinaison de deux ou plusieurs corps différents. Exemples :


1° Éther butylacét. $C^8H^{10}O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^8H^8(C^4H^4O^4) = C^{12}H^{12}O^4$


Éther amylform. $C^{10}H^{12}O^2 + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^{10}H^{10}(C^2H^2O^4) = C^{12}H^{12}O^4$

Ici on voit clairement la cause qui produit la métamérie, l'un des générateurs du premier composé possédant en plus ce que l'autre générateur analogue du second composé possède en moins, et réciproquement.


2° Éth. diméthyloxal. $2C^2H^4O^2 + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = \frac{C^2H^2}{C^2H^2}(C^4H^2O^8) = C^8H^6O^8$


Acide éthyloxal. . . $C^4H^6O^2 + C^4H^2O^8 - H^2O^2 = C^4H^4(C^4H^2O^8) = C^8H^6$

Les cas de ce genre sont extrêmement nombreux, et ils sont si simples qu'il est inutile de s'y arrêter davantage.

2e *groupe.* — Métamérie engendrée par la combinaison des principes isomères avec un même corps. Tantôt les générateurs isomères possèdent la même fonction chimique : tels sont les saccharides engendrés par les diverses glycoses isomères; tantôt la fonction est différente, les uns étant des alcools, les autres des phénols, d'autres des aldéhydes ou bien des acétones, etc., etc.

Exemples : les dérivés de l'acide benzoïque comparés à ceux de l'aldéhyde salicylique; les dérivés de l'acide cuminique comparés à ceux de l'aldéhyde eugénique, etc., etc.

Les deux groupes précédents constituent la *métamérie par compensation.*

3e *groupe.* — Métamérie produite par les mêmes corps combinés dans un ordre différent.

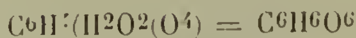
Les dérivés de l'acide lactique, étudiés avec tant de sagacité par MM. Wurtz et Friedel (1), vont en fournir un exemple :

Soit le propylglycol :



$$C^6H^8O^4 = C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2);$$

oxydé, il donne l'acide lactique :



$$C^6H^4(H^2O^2)(O^4) = C^6H^6O^6$$

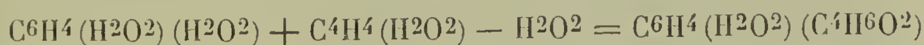
(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXIII, p. 101.

Cet acide à son tour fournit par l'alcool l'éther lactique, de la même manière que l'acide acétique fournit l'éther acétique :



$$C^4H^4(H^2O^2) + C^6H^6O^6 = C^4H^4(C^6H^6O^6) + H^2O^2$$

Prenant toujours pour point de départ le propylglycol, on peut suivre une marche différente, et arriver à un corps ayant la même formule que cet éther, l'acide éthyllactique; en effet, le propylglycol combiné à l'alcool fournira l'éther mixte propylglycoléthylique :



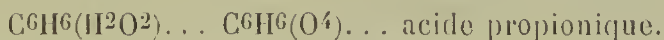
$$C^6H^4(H^2O^2)(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) - H^2O^2 = C^6H^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$$

Ce nouveau corps à son tour pourra être oxydé, à la manière de l'alcool propylique, par exemple, fournissant l'acide propylique, ce qui donne :

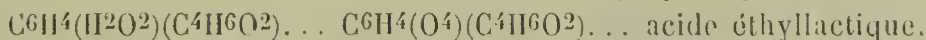


$C^6H^4(O^4)(C^4H^6O^2)$. . . . . acide éthyllactique.

Ce nouveau corps est acide, car son mode de génération est analogue à celui de l'acide propionique, comme le montrent les deux formules suivantes :



$C^6H^6(H^2O^2)$. . . $C^6H^6(O^4)$. . . acide propionique.



$C^6H^4(H^2O^2)(C^4H^6O^2)$. . . $C^6H^4(O^4)(C^4H^6O^2)$. . . acide éthyllactique.

D'autre part, ce dernier corps est métamère avec l'éther lactique ordinaire.

J'ajouterai que les mêmes différences s'expriment également fort bien à l'aide des formules qui ont été adoptées par M. le professeur Wurtz dans ses mémoires.

Autre exemple. L'acide oxalique, l'ammoniaque,

l'alcool ordinaire, combinés dans un ordre différent, fournissent tantôt de l'éther oxamique (oxaméthane de M. Dumas), tantôt de l'acide éthylaminoxalique.

C'est également dans ce groupe, à mon sens, qu'il faut ranger d'autres isoméries encore plus remarquables qui ont été découvertes par M. Wurtz, je veux dire les alcools d'hydratation ou pseudo-alcools, comparés aux alcools proprement dits.

Considérons en effet les trois corps suivants :

Amylène $C^{10}H^{10}$; oxygène O^2 ; hydrogène H^2

On peut réunir ces trois corps par voie directe ou indirecte de la manière suivante :

1er ordre : $C^{10}H^{10} + H^2 = C^{10}H^{12}$; $C^{10}H^{12} + O^2 = C^{10}H^{12}O^2$
2e ordre : $O^2 + H^2 = H^2O^2$; $C^{10}H^{10} + H^2O^2 = C^{10}H^{10}.H^2O^2$

Dans le premier cas on obtient l'alcool amylique véritable ; dans le second, le pseudo-alcool ou hydrate d'amylène.

4e *groupe*. — Métamérie produite par les mêmes générateurs, unis dans le même ordre, mais par des procédés différents.

Ici la métamérie semble due à une fusion plus ou moins complète des deux molécules au moment de la combinaison, et il me semble que la différence doit être surtout en rapport avec les quantités de chaleur différentes dégagées dans les deux cas :

Par exemple l'alcool en s'unissant à l'acide sulfurique, fournit deux dérivés distincts, suivant que l'acide est anhydrique ou hydraté : dans le premier

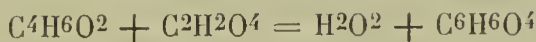
cas on obtient l'acide éthylénosulfurique (iséthéonique), dans le second, l'acide éthylsulfurique.

Partant de l'alcool et de l'acide formique, on obtient soit l'éther formique directement :



$$C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 = H^2O^2 + C^4H^4(C^2H^2O^4)$$

Soit l'acide propionique en passant par l'acide cyanhydrique et son éther :



$$C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 = H^2O^2 + C^6H^6O^4$$

On peut dire ici que la métamérie ne préexiste pas, mais qu'elle se produit dans l'acte même de la combinaison, et la différence doit être attribuée, je le répète, aux quantités de chaleur inégales dégagées. En effet, l'acide propionique, corps unitaire, a une chaleur de combustion moindre que l'éther formique, corps secondaire, d'où il suit que dans l'acide les éléments se sont plus rapprochés, ont éprouvé en quelque sorte une fusion plus complète que ceux de l'éther : n'est-ce pas à cette cause qu'il faut rapporter les propriétés si diverses de ces deux corps ? Voilà sans doute pourquoi l'un réagit tout d'une seule pièce, tandis que l'autre se scinde en dérivés à 2 et à 4 équivalents de carbone.

Telles sont les principales divisions que l'on peut établir dans la métamérie. A un autre point de vue on pourrait peut-être aussi diviser les corps métamères en deux grandes séries :

1° Les métamères qui se scindent aisément en des corps possédant les équivalents de carbone de leurs générateurs, tels que les éthers méthylacé-

tique et éthylformique, etc. On pourrait les appeler *métamères par juxtaposition.*

2° Les métamères dans lesquels la condensation du carbone des générateurs est définitivement acquise, comme l'acide propionique dérivé de l'alcool; l'acide lactique, dérivé de l'aldéhyde, etc., etc. Leur propriété caractéristique étant d'entrer en réaction à la manière des corps unitaires, on pourrait les appeler *corps métamères unitaires.*

Cette division me paraît d'autant plus logique, qu'elle répond à des phénomènes thermochimiques bien définis.

TROISIÈME ORDRE.

Kénomérie.

La notion de la kénomérie (κενον, vide) a été introduite récemment dans la science par M. le professeur Berthelot. On peut définir les kénomères : des corps isomères fournis par élimination, au moyen de générateurs différents ou identiques (1).

Cette définition permet d'établir deux divisions fondamentales dans la kénomérie.

1er *groupe.* — Kénomérie produite par des corps différents avec élimination d'éléments différents :

Soit le glycol

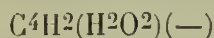


$$C^4H^6O^4 = C^4H^2(H^2O^2)(H^2O^2)$$

On peut, comme l'a démontré M. le professeur

(1) *Leçons de la Société chimique*, 1864-65.

Wurtz, lui enlever les éléments d'une molécule d'eau, ce qui fournit l'oxyde d'éthylène :



$$C^4H^2(H^2O^2)(-)$$

Ce corps est incomplet, et la preuve en est qu'il peut s'emparer directement des éléments de l'acide chlorhydrique, ce qui donne du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène ou chlorhydrine du glycol; qu'il absorbe directement les éléments de l'eau pour reproduire son générateur, etc. (1).

D'autre part, l'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$ peut perdre les éléments de l'hydrogène H^2, soit 4 volumes, ce qui donne l'aldéhyde :



$$C^4H^4O^2 = C^4H^4(-)O^2$$

L'aldéhyde est un corps incomplet, comme le prouvent ses condensations polymériques, la propriété qu'il a de régénérer l'alcool en fixant directement 4 volumes d'hydrogène, ainsi que l'a fait voir M. Wurtz; mais ses propriétés chimiques sont totalement différentes de celles de l'oxyde d'éthylène: ces deux corps sont kénomères.

D'un autre côté, on conçoit que dans certaines circonstances, tout en partant de deux composés distincts, on puisse arriver par élimination à des corps identiques. Ceci arrive surtout dans les cas les plus simples, là où le petit nombre des atomes rend difficile ou impossible des systèmes d'équilibres multipliés.

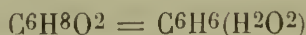
(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXIX, 1863.

J'ajoute enfin, pour ne pas laisser cette question incomplète, que, dans certains cas, il y a à la fois production simultanée de deux kénomères, et que, dans d'autres, on obtient précisément le corps isomère du kénomère normal : « C'est ainsi que l'oxyde d'éthylène ne se forme point quand on traite le glycol par des agents déshydratants, tels que le chlorure de zinc. Dans ces circonstances, on obtient indépendamment d'autres produits, de l'aldéhyde, c'est-à-dire un isomère de l'oxyde d'éthylène » (1).

2e *groupe*. — Kénomérie dérivée de générateurs isomères par l'élimination d'éléments identiques.

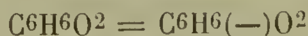
Ici nous touchons à des isoméries fines qui pourraient tout aussi bien trouver leur place dans l'isomérie proprement dite, mais qui se rangent aussi naturellement, d'après la définition que j'ai adoptée, dans la kénomérie. En voici un exemple :

Soit l'alcool propylique de fermentation :



$$C^6H^8O^2 = C^6H^6(H^2O^2)$$

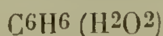
Il fournit comme dérivé normal, l'aldéhyde propylique :



$$C^6H^6O^2 = C^6H^6(—)O^2$$

D'autre part, cet alcool est isomérique avec celui que l'on obtient en fixant les éléments de l'eau sur le propylène ;

Soit maintenant l'alcool propylique d'hydratation,



$$C^6H^6\,(H^2O^2)$$

(1) Wurtz, *Histoire générale des glycols* (Société chim., 1860).

Ce dernier peut perdre H^2, ce qui donne $C^6H^6O^2$, ce dérivé est identique avec l'acétone. Au reste, l'acétone est bien un dérivé normal alcoolique, car, ainsi que l'a reconnu M. Friedel, il peut fixer H^2 pour reproduire un alcool, lequel est identique, d'après M. Berthelot, avec l'alcool d'hydratation. Ainsi s'expliquent les différences qui existent entre l'acétone et l'aldéhyde propylique ordinaire : ces deux composés sont kénomères.

C'est également à la notion de la kénomérie que M. Berthelot rapporte les différents états du soufre amorphe : « J'explique par la kénomérie les états multiples du soufre retiré de ses combinaisons..... et les quantités de chaleur dégagées dans les métamorphoses isomériques du soufre insoluble, sont corrélatives, jusqu'à un certain point, de l'état originaire des composés qui ont fourni le soufre, c'est-à-dire de la notion de kénomérie » (1).

Voici un autre exemple très-caractéristique : Deux carbures, le camphène et le terpilène répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, et cependant la capacité de saturation du second est précisément double de celle du premier. Il suit de là que la molécule du terpilène est en quelque sorte moins contractée et que sa transformation en camphène devra répondre à un dégagement de chaleur ; bref, ces deux corps sont kénomères.

(1) Berthelot, *Sur l'Isomérie* (Société chim., 1864-65, p. 118).

QUATRIÈME ORDRE.

Isomérie proprement dite.

Je définis les isomères proprement dits : des corps jouissant de propriétés en général très-analogues et dont l'isomérie tient à l'arrangement particulier des atomes au sein de la molécule élémentaire prise dans son ensemble, et non à la diversité des générateurs qui ont pu donner naissanee à cette moléeule.

Rien n'est plus faeile que de concevoir théoriquement l'existence des corps isomères proprement dits, tels que je viens de les définir; mais l'interprétation des faits auxquels cette notion peut donner lieu n'est pas toujours sans laisser quelques doutes dans l'esprit, surtout si l'on songe qu'un grand nombre de eorps, autrefois considérés comme des isomères proprement dits, sont venus se ranger, après une étude plus eomplète, soit dans la métamérie, soit dans la kénomérie; c'est en effet dans ces dernières seetions que je rangerais volontiers, mais sans preuves certaines, tous les isomères proprement dits dont les fonetions sont différentes.

Quoi qu'il en soit, je range dans ce quatrième ordre les corps définis par les earaetères suivants : identité de la composition, de l'équivalent, de la formule, de la densité de vapeur, du système général des réaetions, et en même temps persistance de

propriétés spéciales après avoir traversé une ou plusieurs combinaisons.

En général, la fonction chimique est identique ou très-analogue. A l'isomérie se rattachent surtout :

Les carbures de la formule $C^{20}H^{16}$;

Les alcools campholiques $C^{20}H^{18}O^{2}$;

Les deux séries d'éthylsulfates, inégalement stables, mais résolubles en alcool et acide sulfurique;

Enfin l'isomérie symétrique.

L'isomérie proprement dite paraît se rencontrer à chaque pas dans l'étude des principes immédiats que l'on trouve soit dans les végétaux, soit dans les animaux, tels que les sucres, les essences, les alcalis organiques, la quinine et la quinidine par exemple; les matières azotées analogues à l'albumine, etc., etc.

On pourrait être tenté de rapporter l'isomérie symétrique à l'isomérie physique, mais elle fait naturellement partie de ce quatrième ordre, car d'après les belles recherches de M. Pasteur, l'acide tartrique droit, l'acide tartrique gauche, etc., donnent une série de dérivés parallèles d'où l'on peut retirer les générateurs avec tous leurs caractères primitifs. L'isomérie symétrique paraît jouer un rôle considérable dans le monde organique, elle touche à un ensemble de faits qui appartiennent à la fois à la physique, à la chimie et à la physiologie.

Sans entrer ici dans des détails circonstanciés sur ce point de la science, je dirai que les changements qui ont trait aux variations du pouvoir rotatoire

s'accompagnent en général de phénomènes thermochimiques; par exemple, la perte du pouvoir rotatoire répond à un dégagement de chaleur. Il en est de même, d'après M. Pasteur, quand un isomère lévogyre donne avec son isomère dextrogyre un composé neutre, analogue à l'acide racémique, et non chimiquement inactif. Dès lors, on peut prévoir que la transformation d'un corps lévogyre ou dextrogyre dans son isomère inactif, donnera également lieu à un dégagement de chaleur. Au reste, un fait qui vient corroborer les données qui précèdent, c'est qu'un corps obtient de la stabilité, en perdant son pouvoir rotatoire, comme si les molécules avait pris une position d'équilibre plus stable.

Tel est le cas, par exemple, du térébène qui résiste mieux à l'action de la chaleur et des acides que son générateur actif le térébenthène, ces deux corps ayant, d'autre part, le même équivalent, la même densité à l'état liquide, la même densité de vapeur, le même point d'ébullition, la même chaleur spécifique.

CHAPITRE III.

IDENTITÉ ET ISOMÉRIE. — TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES.

I

Deux corps de même composition étant donnés, comment peut-on reconnaître si ces deux corps

sont isomériques ou identiques? Dans le premier cas, peut-on passer de l'un à l'autre et ramener les deux corps à un état commun, identique? L'isomérie est-elle physique ou chimique? Telles sont les questions que les développements qui précèdent nous permettent maintenant d'aborder.

La question de l'isomérie ou de l'identité est non-seulement très-importante au point de vue purement chimique, mais elle offre quelquefois un intérêt capital au point de vue des doctrines médicales et physiologiques. Citons un exemple pour justifier cette proposition.

La quinine ne diffère que par deux équivalents d'oxygène en plus de la cinchonine, et chacun sait que cette dernière substance est moins fébrifuge. Une corrélation aussi étroite entre ces deux alcaloïdes pouvait donner l'espoir de les métamorphoser l'un dans l'autre; l'expérience en effet a été tentée, et on a réussi à fixer deux équivalents d'oxygène sur la cinchonine : le corps ainsi obtenu est-il identique, comme on pouvait l'espérer avec la quinine? Une étude attentive et approfondie nous apprend que ces deux corps ne sont pas identiques, que leurs propriétés physiologiques sont différentes; bref, ils sont isomères.

D'après les définitions que j'ai données, il est évident qu'après avoir obtenu les deux corps à l'état de pureté, l'examen comparatif doit porter sur l'ensemble des propriétés physiques et chimiques. On examinera d'abord les premières. Les différences physiques sont-elles nulles ou très-sensiblement les

mêmes, il y aura des probabilités pour une identité; je dis des probabilités seulement, car ces deux corps pourront être en réalité très-différents l'un de l'autre; tel est le cas de l'éther formique comparé à l'acétate de méthyle. S'il y a des différences marquées, c'est qu'il s'agit d'une isomérie physique ou chimique. On cherchera donc à engager les deux corps dans une combinaison, en évitant tout d'abord, autant que possible, l'emploi des réactifs violents, tels que les acides minéraux concentrés, le chlore, les chlorures acides, etc., qui sont aptes à entrer en combinaison avec presque toutes les substances organiques, en les modifiant souvent profondément. Les deux corps sont-ils retirés de cette combinaison dans un état identique, on pourra songer à une isomérie physique, mais ce n'est là qu'un premier aperçu dont il faut se garder de tirer une conclusion définitive. Dans le cas actuel, l'emploi des vases scellés, soumis à une température fixe, convenablement choisie, peut fournir, avec un réactif d'une faible énergie, et sous l'influence du temps, des résultats précis et bien déterminés; cette méthode s'applique par exemple avec avantage à la détermination de la fonction chimique, épreuve qui a une grande importance dans un examen comparatif.

Bref, deux ordres d'épreuves doivent être tentées pour élucider la question de l'isomérie ou de l'identité : 1° les épreuves physiques; 2° les épreuves chimiques.

Epreuves physiques.

Voici celles qu'il convient surtout d'effectuer :

1° Examen cristallographique, quand les corps sont solides et donnent des cristaux bien définis.

2° Détermination des densités, surtout celle de la densité de vapeur; cette donnée est essentielle pour la détermination de l'équivalent. Malheureusement elle ne peut pas être toujours fixée, soit parce que les corps sont peu ou point volatils, soit surtout parce qu'ils sont très-altérables.

3° Examen des points de fusion, d'ébullition; recherche de l'indice de réfraction, de la chaleur spécifique, du coefficient de solubilité, etc., etc. Il ne faut pas non plus dédaigner l'examen de certains caractères physiques, tels que la couleur, l'action de la lumière; les propriétés organoleptiques, l'odeur, la saveur; c'est ainsi que l'essence de citron, si semblable à l'essence de térébenthine par ses propriétés chimiques, en diffère totalement quant à l'odeur; même remarque entre l'oxygène ordinaire d'une part, et l'oxygène ozoné de l'autre. Les propriétés physiologiques méritent aussi une attention spéciale et peuvent mettre de suite sur la voie pour distinguer deux corps isomériques, l'un des corps étant toxique par exemple et l'autre complétement inoffensif, ce qui est le cas du phosphore blanc comparé au phosphore rouge, etc.

4° Déterminations thermochimiques. Elles offrent surtout des résultats précis quand il s'agit de

l'examen comparatif de corps unitaires et secondaires, les premiers ayant d'ordinaire une chaleur de combustion beaucoup moins considérable. Cette différence, du reste, s'observe même dans les cas d'isomérie parfaite, comme le démontrent les chaleurs de combustion des trois carbures suivants, qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$:

Essence de citron.......	1,490,000	calories.
— de térébenthine ..	1,475,000	—
— de térébène.....	1,450,000	—

5° Examen du pouvoir rotatoire. Cette épreuve est surtout précieuse quand elle peut être tentée. en effet, avec la forme cristalline, c'est le caractère physique qui varie le plus d'un corps à l'autre, d'où il suit qu'il est très-propre à distinguer les corps et à en fixer l'individualité. Par contre, les différences de densité, de chaleur spécifique, etc., sont souvent faibles et insignifiantes, alors qu'il s'agit en réalité de corps essentiellement distincts, comme le prouve l'étude de la polymérie et de l'isomérie proprement dite. Comment, en effet, distinguer sûrement, en dehors du pouvoir rotatoire, tous les nombreux carbures qui répondent à la formule $C^{20}H^{16}$, corps si semblables d'ailleurs par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques?

Lorsque le pouvoir rotatoire existe, il est essentiel de se rappeler, au point de vue qui nous occupe, qu'il peut être profondément modifié par la chaleur et par un grand nombre d'agents, tels que les acides en général. C'est ainsi que l'australène, carbure dextrogyre, se change, par l'action seule de

la chaleur, d'après M. Berthelot, en un carbure lévogyre, l'austrapyrolène; que la maltose se change en glycose, c'est-à-dire en un composé isomérique d'un pouvoir rotatoire plus faible; que le térébenthène, par l'action de l'acide sulfurique, se transforme en térébène, carbure complétement inactif, bien que l'équivalent reste inaltéré.

Engagé dans une combinaison, le principe actif peut être régénéré avec son pouvoir rotatoire initial; le plus souvent, ce dernier est annulé, voire même totalement détruit, ce qui a lieu quand l'action est énergique, par exemple dans les dérivés obtenus par oxydation.

Enfin quand le pouvoir rotatoire existe, il est bon de rechercher l'hémiédrie, d'examiner surtout s'il existe deux espèces de cristaux hémiédres, symétriques, non superposables; les belles découvertes de M. Pasteur dans cette voie, justifient l'importance toute spéciale que j'attache à la détermination du pouvoir rotatoire dans l'étude de l'isomérie, soit physique, soit chimique; mais m'étendre davantage sur ce point serait sortir de mon sujet.

Epreuves chimiques.

Les épreuves chimiques sont surtout importantes et décisives; il est de toute nécessité de soumettre à ce contrôle les corps qu'il s'agit d'identifier ou de caractériser comme isomères.

Les détails dans lesquels je suis déjà entré prouvent en effet qu'il ne suffit pas que deux corps pos-

sèdent exactement les mêmes propriétés physiques, le même équivalent, le même système général de réactions pour que l'on soit en droit de les identifier.

Pour arriver à une conclusion certaine, il faut préparer pour chacun d'eux une série de dérivés parallèles, soumettre ensuite chacun de ces derniers à un examen approfondi, c'est-à-dire avoir recours à l'emploi successif de la chaleur, des acides et en particulier des hydracides et de l'acide sulfurique; examiner l'action des halogènes, des métaux, des alcalis, etc., puis comparer les termes correspondants dans chaque série en groupant les résultats obtenus. Mais dans certains cas, ces expériences ne sont pas encore suffisantes pour différencier les corps donnés et en particulier pour mettre en évidence leurs générateurs : il faut alors avoir recours à des réactions générales qui peuvent se ranger sous les trois chefs suivants :

1° Hydratation,
2° Réduction,
3° Oxydation.

Hydratation. Un grand nombre de corps sont susceptibles de fixer directement les éléments de l'eau. Lorsque l'on chauffe pendant plusieurs jours dans des vases scellés de l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, il y a combinaison directe d'après M. Wurtz et formation de glycol; or l'aldéhyde, son isomère, se comporte autrement; sans doute qu'un grand nombre de corps incomplets sont

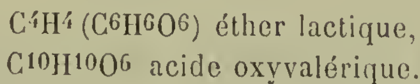
susceptibles de réactions analogues. L'hydratation est également directe avec la plupart des éthers, sous la seule influence de l'eau et de la chaleur suffisamment prolongée.

Le plus souvent le chimiste doit fixer les éléments de l'eau par voie indirecte, sous l'influence des acides et des bases ou en passant par une combinaison intermédiaire. La méthode d'hydratation est applicable à l'examen de la plupart des éthers composés qui se dédoublent en mettant en évidence leurs générateurs.

Réduction. On fait agir sur le corps l'hydrogène à l'état naissant. Il peut arriver, soit que cet élément s'ajoute directement, comme dans le cas des aldéhydes et des acétones ; soit qu'il y ait élimination d'oxygène, ainsi que cela a lieu pour certains alcools et acides très-oxygénés. L'acide iodhydrique, sous ce rapport, est surtout particulièrement précieux.

Voici une application de ce genre de réaction.

Soient les deux corps suivants :



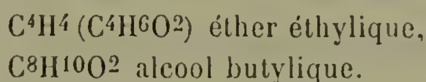
$C^4H^4 (C^6H^6O^6)$ éther lactique,
$C^{10}H^{10}O^6$ acide oxyvalérique.

En traitant le premier par l'acide iodhydrique, on obtient de l'iodure d'éthyle et de l'acide propionique; le second conduit à un résultat bien différent, puisqu'il ne donne qu'un seul corps, l'acide valérianique.

Oxydation. La méthode d'oxydation est très-gé-

nérale ; mais malheureusement elle donne lieu, d'ordinaire, à des complications spéciales. Néanmoins, elle offre de précieuses ressources pour distinguer des corps isomères ; elle s'applique surtout à l'étude des éthers mixtes et à celle des alcalis.

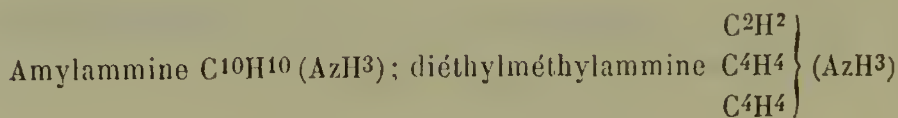
En effet, soient les deux composés :



$C^4H^4(C^4H^6O^2)$ éther éthylique,
$C^8H^{10}O^2$ alcool butylique.

Tandis que l'éther par oxydation donne de l'acide acétique, l'alcool, dans des circonstances analogues, donnera de l'acide butyrique.

Autre exemple. L'amylammine donne par l'action de l'acide nitrique chargé de produits nitreux de l'éther amylnitreux ; or il existe un autre alcali qui répond exactement à la même formule brute et qui fournit dans les mêmes circonstances un dérivé methylique et un dérivé ethylique ; cette expérience nous dévoile donc la diversité des générateurs de ces deux corps :



Amylammine $C^{10}H^{10}(AzH^3)$; diéthylméthylammine $\left.\begin{matrix} C^2H^2 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} (AzH^3)$

Le chlore a été employé par quelques auteurs pour établir l'identité ou l'isomérie des corps. Mais, le plus souvent, cet agent n'apporte dans le débat aucune preuve décisive, ce qui tient à ce qu'il remplace ordinairement l'hydrogène sans modifier autrement la molécule organique. M. Schorlemmer a cherché à identifier le méthyle avec l'hydrure d'éthylène, en préparant le méthyle mono et bichloré et

en comparant ces deux dérivés à ceux de l'hydrure d'éthylène monochloré et bichloré (1). Ce savant a tenté des épreuves analogues sur l'éthylamyle d'une part, et l'hydrure d'œnanthylène d'autre part; ces expériences, fort intéressantes d'ailleurs, ne sont pas suffisantes, je crois, pour conclure à l'identité de ces deux séries de composés : il faudrait, par exemple, avec l'éthylamyle, essayer de préparer une série de corps à 14 et à 12 équivalents de carbone et voir si parmi les composés obtenus, on y trouve l'acide ou l'alcool œnanthylique, l'acide caproïque, etc.

Citons maintenant quelques exemples caractéristiques pour préciser ces généralités.

Il existe trois alcalis qui répondent à la formule C^6H^9Az :

La triméthylammine ;

La méthyléthylammine ;

La propylammine.

Ces trois corps sont tellement semblables, qu'à l'origine ils ont été plus ou moins confondus. Comment les distinguer? Les alcalis n'amènent aucun dédoublement, les agents de réduction sont également inefficaces ; force est donc ici de recourir à la méthode d'oxydation : sous l'influence de l'acide nitrique chargé de produits nitreux, les éléments de l'ammoniaque sont brûlés, et l'on obtient les éthers nitreux des générateurs organiques ; reste ensuite à isoler et à caractériser ces derniers. Nos trois

(1) *Annalen der chemie und Pharm.*, t. LXXXI, 1864.

corps se trouveront différenciés par la nature de leurs dérivés ; de plus, cette épreuve nous apprend qu'ils sont métamères.

Citons maintenant comme exemple le beau travail de M. le professeur Wurtz sur l'isomérie dans les alcools et dans les glycols (1). L'auteur y démontre l'isomérie de l'alcool amylique ordinaire avec l'alcool dérivé de l'amylène.

Il combine d'abord le carbure avec l'acide iodhydrique, d'après la méthode générale découverte par M. Berthelot ; il examine les propriétés physiques du composé ainsi obtenu, particulièrement la densité de vapeur ; puis, l'action de sels d'argent, celle du sodium, de la potasse caustique, de l'ammoniaque.

Ce composé iodhydrique, traité par l'oxyde d'argent humide, donne un alcool de même formule que l'alcool amylique ; ces deux corps sont-ils isomériques ou identiques? Pour résoudre cette question, M. Wurtz étudie avec soin — les propriétés physiques du corps ainsi obtenu, — l'action des hydracides, de l'acide sulfurique, de l'acide acétique, — celle du brome, du chlore et du sodium. — Puis il passe à l'étude des produits d'oxydation du composé, à celle des éthers formés par les acides acétique, benzoïque, cyanique.

Rapprochant enfin tous les résultats obtenus, il en conclut avec certitude que les deux alcools sont isomériques :

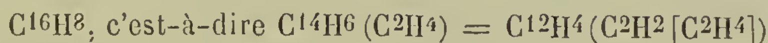
(1) *Annales de physique et de chimie*, t. III, 1864.

« Par l'ensemble des faits que je viens d'exposer, « on voit combien sont profondes les différences qui « séparent l'hydrate d'amylène de son isomère, l'al- « cool amylique. Je pense qu'on a rarement signalé « des cas d'isomérie aussi nets... » (1).

Enfin, peur terminer cette étude, M. Wurtz donne l'interprétation théorique de ses résultats et propose des formules très-convenables pour exprimer l'isomérie des deux alcools.

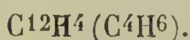
Les exemples qui précèdent nous enseignent que les problèmes relatifs à l'isomérie et à l'identité ne peuvent être résolus que par une série d'épreuves multipliées et approfondies ; qu'il faut surtout se garder de conclure d'après un examen superficiel malgré toutes les bonnes raisons théoriques que l'expérimentateur peut alléguer pour justifier sa conclusion.

Prenez la benzine $C^{12}H^6$; on peut la combiner avec les éléments du méthyle, ce qui donne le méthylphényle, $C^{14}H^8$, c'est-à-dire $C^{12}H^4(C^2H^4)$, identique d'après M. Fittig et Tollens avec le benzoène (2); celui-ci, à son tour, par une addition semblable, deviendra du xylène :



$C^{16}H^8$, c'est-à-dire $C^{14}H^6(C^2H^4) = C^{12}H^4(C^2H^2[C^2H^4])$

D'autre part, une réaction semblable peut être effectuée entre la benzine et le groupement éthylique, d'où résulte l'éthylphényle,



$C^{12}H^4(C^4H^6)$.

(1) Wurtz, *loc. cit.*, p. 152.

(2) *Annalen der chemie und Pharm*, t. LXXXI, 1863.

La formule de ce corps est équivalente à celle du diméthylphényle, c'est-à-dire à celle du xylène; or l'expérience démontre que ces deux carbures sont métamères; en effet, par oxydation, ils donnent des produits différents.

Voici un autre exemple. En faisant agir le chlore sur l'alcool absolu, M. Liébig a obtenu le chloral (1), corps qui jouit de la curieuse propriété de se transformer spontanément à la manière de l'aldéhyde en un isomère solide, amorphe, le chloral insoluble; rien de plus légitime au premier abord que de considérer le chloral comme de l'aldéhyde trichloré, puisque d'une part, ces deux corps ont la même composition et que, d'un autre côté, par l'action du chlore sur l'alcool, on peut obtenir de l'aldéhyde. Or M. Wurtz, en faisant réagir le chlore sur l'aldéhyde (2), n'a obtenu que les deux premiers produits de substitution; il fait judicieusement remarquer que l'aldéhyde dichloré bout à 105° et qu'il n'est guère probable dès lors que le chloral, qui bout à 94°, soit de l'aldéhyde trichloré.

J'ajoute enfin que M. Berthelot a émis, il y a déjà longtemps, l'opinion que le chloral pourrait bien être un éther glycolique trichloré (3).

Ces exemples achèvent de montrer toute la réserve qu'il faut apporter dans ses conclusions, quand on aborde de semblables problèmes. Je ne

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. XLIX, 1832.

(2) *Loc. cit.*, t. XLIX, 1857.

(3) *Chimie organique fondée sur la synthèse*, t. I, p. 449.

puis mieux faire pour démontrer les singulières illusions que l'on peut se faire sur ce point, que de rapporter le fait suivant. Mon excellent ami, M. Jungfleisch a préparé une benzine bichlorée qui, à l'état de pureté parfaite, est un corps solide à la température ordinaire et bien cristallisé : qu'on y ajoute une petite quantité de benzine trichlorée également solide, toute la masse se liquéfie comme par enchantement et le mélange reste dès lors liquide.

Deux corps ayant été caractérisés comme isomères par les épreuves précédentes, peut-on les transformer à volonté l'un dans l'autre ? Est-il possible de les amener à un état commun, identique ? Enfin, existe-t-il des méthodes régulières pour obtenir ces transformations ?

Ce sont là des problèmes de la plus haute importance, mais dont la solution définitive est encore bien incomplète.

Quoi qu'il en soit, trois procédés généraux peuvent être mis en œuvre pour arriver à cette solution. Un corps peut être transformé dans son isomère :

1° *Par l'action de la chaleur seule.* — Tel est l'agent qui préside aux transformations polymériques et isomériques d'un grand nombre de corps. L'acétylène donne directement du styrol ; le cyanate d'ammoniaque se change en urée par une légère élévation de température ; l'acide tartrique inactif chauffé à 200°, donne, suivant M. Dessaignes, de l'acide racémique (1). L'hydrobenzamide chauffée à

(1) *Bullet. Soc. chim.*, p. 34, janvier 1865.

220°, donne de l'amarine. L'acide citrique donne directement les acides itaconique et citraconique, le premier se changeant dans le second par la distillation. En général, cette méthode est très-efficace pour changer un corps secondaire dans son isomère unitaire correspondant, transformation qui s'accompagne, comme on l'a vu, de phénomènes calorifiques.

2° *Par l'intervention d'agents chimiques très-variés.* — Les acides tantôt concentrés, tantôt étendus sont particulièrement efficaces, comme le prouvent les transformations du térébenthène en térébène et en ditérébène, de la maltose en glycose ordinaire, etc. Les alcalis transforment l'hydrobenzamide en amarine; la furfuramide en furfurine, etc. Le sodium, d'après MM. Frankland et Duppa (1), en réagissant sur l'éther acétique, donne lieu à la production d'une petite quantité d'acide butyrique.

Que l'on mettre, par exemple, en contact un carbure d'hydrogène avec un acide capable de s'y combiner; une partie de la chaleur dégagée par la combinaison pourra être utilisée pour amener la transformation isomérique; il y a plus, la combinaison initiale pourra être seulement passagère et ne plus subsister à la fin de la réaction, ce qui n'implique pas un cercle vicieux au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur, par la rai-

(1) *Comptes-rendus de l'Acad. des sciences*, t. LX, 1865.

son que le système définitif est actuellement différent du système initial.

Que l'on remplace maintenant cet acide par un autre acide moins énergique, possédant néanmoins une certaine aptitude à entrer en combinaison avec le carbure, sans que toutefois l'affinité soit assez puissante pour amener cette combinaison ; il n'en est pas moins vrai que le système moléculaire du carbure sera soumis à l'action d'une force pertubatrice, et si cette force est suffisante pour modifier l'équilibre, on conçoit qu'il puisse y avoir production d'un isomère : transformation effectuée en raison d'une affinité normale, en dehors d'une véritable combinaison et de toute force mystérieuse ou inconnue.

De là au cas particulier où une très-petite quantité d'un corps actif donne lieu à des corps isomères, en réagissant sur des masses comparativement énormes, il n'y a qu'un pas.

M. Berthelot amène au contact d'une certaine quantité d'essence de térébenthine une trace de fluorure de bore ; une vive réaction s'établit, l'essence rougit, s'épaissit, et il se dégage une si grande quantité de chaleur que toute la masse entre en ébullition. Pour expliquer cette curieuse réaction on peut admettre que le fluorure se combine tout d'abord avec une très-petite quantité d'essence, d'où résulte de la chaleur, c'est-à-dire une force capable d'effectuer un certain travail, soit la transformation isomérique des molécules voisines; d'où nouveau dégagement de chaleur, l'action finissant par se

propager dans toute la masse à la manière d'un incendie. Ceci prouve encore une fois de plus l'importance toute spéciale qui s'attache aux phénomènes thémochimiques dans l'étude de l'isomérie, et je suis convaincu que c'est par une étude attentive de tous ces phénomènes que l'isomérie puisera dans l'avenir ses plus précieuses conquêtes.

3° Pour terminer ce qui a trait aux changements isomériques, je dois encore citer une méthode très-générale, mais indirecte.

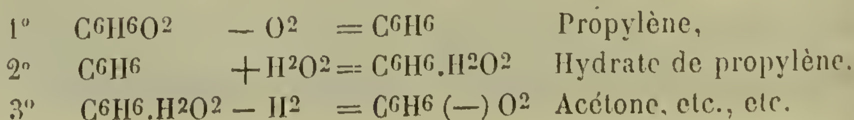
Elle consiste à effectuer diverses réactions, notamment à produire une ou plusieurs combinaisons intermédiaires avant d'arriver au résultat cherché.

Par exemple, soit proposé de transformer les deux variétés d'acide éthylsulfurique l'un dans l'autre ; l'acide éthylsulfurique, variété stable, fournit de l'alcool et avec celui-ci on obtient l'acide éthylsulfurique instable.

Dans un autre ordre d'idées, soit proposé de changer les uns dans les autres les corps suivants :

Aldéhyde propylique,
Alcool allylique,
Acétone,
Ether propylique.

L'alcool allylique, traité par réduction, donne du propylène et celui-ci peut engendrer soit l'acétone en passant par l'alcool d'hydratation, soit l'éther propylglycolique par l'intermédiaire du propylglycol :



1°	$C^6H^6O^2$	$- O^2$	$= C^6H^6$	Propylène,
2°	C^6H^6	$+ H^2O^2$	$= C^6H^6.H^2O^2$	Hydrate de propylène.
3°	$C^6H^6.H^2O^2$	$- H^2$	$= C^6H^6 (-) O^2$	Acétone, etc., etc.

Semblablement l'alcool amylique ordinaire traité par le chlorure de zinc, d'après la méthode de M. Balard, donne de l'amylène et celui-ci l'hydrate d'amylène, si bien étudié par M. Wurtz; la transformation inverse pourrait être réalisée en revenant de l'alcool d'hydratation à l'amylène, changeant successivement celui-ci en hydrure d'amylène, en éther amyliodhydrique, en éther amylbenzoïque, et enfin ce dernier composé en alcool amylique; quant à la transformation directe des deux alcools l'un dans l'autre, elle n'a pas encore été réalisée: il est probable que si un jour on change directement l'hydrate d'amylène dans l'alcool correspondant, ce changement isomérique sera corrélatif d'un dégagement de chaleur plus ou moins considérable.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES CORPS SIMPLES.

On a cherché à établir une distinction capitale entre l'allotropie et l'isomérie, mais cette distinction est illusoire, et si le mot allotropie a pu provisoirement être employé pour désigner un certain nombre de phénomènes que l'on a cru distincts, mais qui font en réalité partie du domaine de l'isomérie, une semblable distinction ne saurait être admise actuellement au point de vue des doctrines positives. Si l'on veut conserver le mot allotropie, il faut le définir avec M. Wurtz : « l'isomérie dans les corps simples. »

Pour justifier cette manière de voir, il suffit de remarquer que les corps simples nous présentent des cas d'isomérie précisément du même ordre que ceux que l'on rencontre dans les corps composés, qu'il n'y a là aucune différence fondamentale, ce qui justifie le titre général de ce chapitre.

En effet, les corps simples peuvent présenter :

1° *Des isoméries physiques.* — L'étain cristallise

dans le premier système (Frankenheim) et dans le second système cristallin (Miller); le diamant cristallise en cubes, tandis que le graphite appartient au système hexagonal, mais il s'agit ici probablement d'une isomérie chimique. Plusieurs corps simples présentent des phénomènes de surfusion : le fer ordinaire et l'acier, le fer doux et le fer aimanté, etc., nous présentent des modifications qui doivent être rapportées à l'isomérie physique.

2° *Des états polymériques.* — La vapeur de soufre à 500° n'est-elle pas trois fois plus condensée qu'à 850°; d'où il suit que la molécule de soufre, dans le premier cas, doit être considérée comme la réunion de trois petits atomes de soufre. Mais l'exemple le plus remarquable peut-être de polymérie dans les corps simples, est celui de l'ozone comparé à l'oxygène.

3° *Peut-être des compositions équivalentes et des états métamériques.* — Par exemple, plusieurs métaux, le cobalt et le nikel, le platine et l'or, etc., ont le même équivalent, et l'on peut concevoir qu'ils résultent de l'addition de générateurs différents. Mais je n'insiste pas sur ce point, voulant rester fidèle au principe que j'ai strictement suivi dans cette thèse : établir la théorie de l'isomérie sur des faits positifs, en dehors de toute conception vague et purement spéculative; ce qui ne signifie pas que les hypothèses soient à dédaigner; il faut en faire, mais il ne me paraît ni prudent de les

rejeter d'une façon absolue, ni sans danger de les adopter avec enthousiasme.

4° *Des états kénomériques ou appartenant à l'isomérie proprement dite.*

J'ai déjà parlé des opinions émises par M. Berthelot sur les diverses variétés du soufre insoluble; le phosphore paraît également pouvoir exister sous deux formes dans ses combinaisons, etc.

Pour compléter ces idées générales, je vais passer rapidement en revue les principaux cas d'isomérie dans les corps simples, particulièrement ceux de l'oxygène, du soufre, du phosphore, du carbone.

I. — *Oxygène.*

Au point de vue de leurs transformations isomériques, peu de corps ont été étudiés avec autant de persévérance que l'oxygène. Je ne puis, même en abrégé, avoir la prétention de rappeler et d'analyser tous les travaux qui ont été faits sur ce point de la science. Je m'occuperai seulement ici de cette question : l'ozone représente-t-il un état isomérique ou polymérique de l'oxygène?

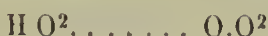
Pour M. Schœnbein, l'oxygène serait formé de deux atomes; ces deux atomes étant séparés, l'un d'eux constituerait l'ozone ou oxygène négatif, l'autre l'antozone ou oxygène positif. Ce point de vue a été récemment défendu par M. Meissner (de Gœttingue), qui admet que la molécule d'oxygène est formée de deux atomes qui, à l'état libre, con-

stituent l'un l'ozone, et l'autre l'atmizone (ατμισον, je fume); mais un examen subséquent a démontré que ce dernier principe avait la propriété de se combiner avec l'eau pour former du peroxyde d'hydrogène, de telle sorte qu'il doit être identifié avec l'antozone de M. Schœnbein, etc.

Cette théorie est assurément fort ingénieuse, elle permet d'expliquer et de rattacher entre eux un certain nombre de faits extraordinaires, comme la décomposition réciproque de l'eau oxygénée et de l'oxyde d'argent, etc.; mais, tout en rendant hommage aux travaux persévérants de M. Schœnbein, il faut avouer que ce système ne repose sur aucune base solide; d'ailleurs, il est en contradiction avec les faits qui vont suivre, à moins que l'on admette simultanément l'existence de plusieurs états isomériques de l'oxygène.

M. Andrews, à la suite d'expériences fort bien faites, s'est rangé à l'avis de MM. Marignac et de La Rive, qui, les premiers, ont considéré l'ozone comme de l'oxygène; ce même savant, en collaboration avec M. G. Tait, chercha ensuite à déterminer la densité de l'ozone, et il arriva à cette conclusion qu'elle devait être quatre fois plus considérable que celle de l'oxygène : en d'autres termes, que l'ozone était de l'oxygène quadricondensé.

M. Odling, interprétant ces résultats, considéra l'ozone comme de l'eau oxygénée dans laquelle l'hydrogène était remplacé par de l'oxygène;



$$HO^2 \ldots\ldots\ldots O.O^2$$

d'où l'explication de ce fait singulier que l'oxygène ozonisé, ramené à l'état ordinaire par l'iodure de potassium ou par le mercure, ne change pas de volume;


$$(2 \text{ vol.})\ O.O^2 + Hg = HgO + O^2\ (2 \text{ vol.}).$$

Cependant, dans le cas de la décomposition par l'iodure de potassium, M. Wurtz fait judicieusement remarquer que de l'iode et de la potasse se trouvent en présence. Comment peut-il en être ainsi? C'est ce que les auteurs n'expliquent pas (1).

Au reste, les épreuves physiques prêtent un appui direct à cette manière de voir, comme cela résulte des expériences relatées dans les magnifiques leçons de M. J. Tyndall (2). Voici en quoi consiste cette démonstration :

On sait que les gaz simples, l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, l'air rigoureusement sec, etc., ne produisent qu'une perturbation insignifiante dans les ondulations de l'éther; en d'autres termes, que les ondes glissent en quelque sorte, presque sans obstacle, entre les atomes des corps simples et que par suite ces derniers se comportent pratiquement comme le vide pour la chaleur rayonnante; d'autre part, les gaz composés, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le bioxyde d'azote, et surtout le gaz oléfiant, l'éther ordinaire, la vapeur d'eau, etc., etc., gaz doués d'une transparence si parfaite,

(1) Wurtz, *Chimie médic.*, t. I, p. 48.

(2) *La Chaleur considérée comme un mode de mouvement*, 1865.

se comportent d'une façon bien différente, car leurs molécules détruisent impitoyablement les ondes calorifiques, ou plutôt chaque onde, soustraite au faisceau rayonnant, sert à élever la température de la masse gazeuse, de telle sorte qu'en réalité il y a transformation et non anéantissement du mouvement. Comment l'ozone, qui n'est en dernière analyse que de l'oxygène, va-t-il se comporter vis-à-vis de ce nouveau réactif si merveilleusement sensible? L'expérience fournit ici un résultat positif et inattendu : l'ozone agit à la manière des gaz composés. « Son action sur la chaleur rayonnante est « si énergique que si on le comparait volume à vo- « lume au gaz oléfiant ou à l'éther boracique, il les « surpasserait, l'un et l'autre en pouvoir absorbant ; « aucun des gaz que j'ai examinés ne se comporte « aussi énergiquement que l'ozone qui, dans ses « oscillations à travers l'éther, doit prodigieusement « ébranler ce milieu : si c'est de l'oxygène, ce doit « être de l'oxygène formé d'atomes réunis en « groupe » (1).

Une multitude d'expériences intéressantes peuvent être tentées dans cette voie et faire avancer nos connaissances sur l'isomérie. Dans le cas actuel, par exemple, le gaz ozoné si actif est-il chauffé à 250°, soumis de nouveau à l'expérimentation, il laisse passer librement les ondes calorifiques, preuve que l'ozone n'est pas un peroxyde d'hydrogène ; la chaleur, en détruisant la molécule ozonée, permet

(1) J. Tyndall, *loc. cit.*, leçon XI.

aux atomes d'osciller librement, et enlève au gaz la faculté d'intercepter et d'engendrer le mouvement que les atomes interceptaient ou engendraient quand ils étaient moléculairement groupés.

Cette conclusion me paraît cadrer parfaitement avec les recherches plus anciennes de MM. Andrews et Tait; dans un mémoire intitulé *Action des décharges électriques sur l'oxygène* (1), ces savants ont institué une série d'expériences qui les conduisirent à cette conclusion que l'ozone était de l'oxygène soixante fois condensé.

M. Soret, tout récemment (2), dans un mémoire extrêmement remarquable, a cherché à démontrer expérimentalement la réalité des conclusions qui précèdent; pour ce savant, l'ozone O^3 contient son volume d'oxygène ordinaire; traité par l'iodure de potassium, il perd le tiers de son poids, soit un atome, ce qui explique l'invariabilité du volume dans sa destruction; enfin, traité par la chaleur, il subit une expansion égale à la moitié de son volume; en d'autres termes, sa densité est égale à une fois et demie celle de l'oxygène, soit 1,658. L'auteur est arrivé à cette conclusion en faisant absorber l'ozone, soit par de l'essence de térébenthine, soit par de l'essence de cannelle; or, la diminution de volume est égale au double de volume de l'oxygène qui serait fixé par l'iodure de potassium, ou qui pourrait reparaître par l'action de

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LXII, p. 101.

(2) *Comptes-rendus*, t. LXI, 1865.

la chaleur. D'où il suit que, si tout l'ozone est absorbé par l'essence, la densité est bien une fois et demie celle de l'oxygène.

En résumé, il reste un fait acquis à la science : l'ozone développé sous l'influence de l'électricité est un polymère de l'oxygène.

II. — *Famille du Soufre.*

Le soufre se présente sous des états divers extrêmement importants qui appartiennent à l'isomérie physique, à la polymérie, à la kenomérie, à l'isomérie proprement dite.

Chacun sait que cet élément peut cristalliser sous deux formes incompatibles ; que par dissolution on obtient des cristaux appartenant au quatrième système, tandis que par fusion on produit des cristaux qui appartiennent au cinquième système. Je ferai seulement deux remarques sur cette isomérie physique : la première, c'est que l'on peut aisément passer d'une forme à l'autre ; la seconde, c'est que les cristaux incompatibles appartiennent aux formes limites des deux systèmes, comme l'a fait remarquer le premier M. Pasteur (1), de telle sorte que les arrangements moléculaires, quoique différents, sont en réalité très-voisins ; ce qui explique sans doute la facilité avec laquelle la permutation peut s'effectuer. Arrivons à l'isomérie chimique du soufre. La vapeur de soufre au-dessous de 800 degrés est

(1) *Rech. sur le Dimorphisme*, t. 23, p. 267. 1848.

évidemment polymérique avec cette même vapeur à 1000 degrés par exemple, puisque dans le dernier cas la densité est trois fois plus faible que dans le premier.

De plus, tandis que le soufre octaèdrique, d'après M. Berthelot, répondrait à un état normal, le soufre insoluble, obtenu par l'action de la chaleur, représenterait en réalité un état polymérique et la condensation aurait lieu à partir de 160°, sous la seule influence de la température; c'est cet état polymérique qui persisterait jusque vers 800°. Cette manière de voir est en harmonie avec ce fait que les acides de la série thionique contenant plusieurs atomes de soufre graduellement condensés, donnent dans toute décomposition ménagée du soufre insoluble.

Quant aux diverses variétés du soufre insoluble dégagé de ses combinaisons, on peut les rattacher soit à la notion de la kénomérie, comme le pense M. Berthelot, soit à celle de l'isomérie proprement dite.

J'ajouterai enfin que tous ces états du soufre sont en corrélation intime d'une part avec les phénomènes thermochimiques qui président à leurs transformation; d'autre part avec leurs propriétés chimiques vis-à-vis des réactifs. C'est ainsi que d'après M. Péan de Saint-Gilles, tandis que le soufre amorphe ou insoluble est rapidement oxydé par l'acide azotique, le soufre soluble, toutes choses égales d'ailleurs, présente une résistance beaucoup plus grande : « tandis que l'acide attaque 100 par-

ties du premier, il n'en attaque que 3,6 du second (1). » Par contre, le soufre soluble se combine plus facilement avec le mercure que le soufre amorphe ; « le même temps de contact qui fait entrer 18,3 de ce dernier en combinaison, en fait entrer 100 de soufre soluble. » Ces exemples nous prouvent qu'il s'agit bien entre ces deux soufres d'une isomérie chimique.

On doit à MM. Dumas, Regnault, H. Deville, Magnus, Berthelot, etc, une série de mémoires fort intéressants et très-propres à élucider la question de l'isomérie dans les corps simples.

L'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure, forment une même famille naturelle; les deux premiers corps présentant des états isomériques, il devenait dès lors probable qu'il en était de même pour les deux derniers. C'est ce que l'expérience a confirmé d'une manière certaine pour le sélénium.

M. Regnault a établi que ce corps peut se présenter sous deux états, l'un vitreux, l'autre cristallisé (2). Le premier état, en se transformant dans le deuxième, dégageant de la chaleur, on peut admettre qu'il représente un état analogue à celui du soufre mou. Au reste, M. Mitscherlich(2) dans un travail publié la même année que celui de M. Regnault, observe que le sélénium cristallisé devient insoluble dans le sulfure de carbone quand on le maintient pendant un temps suffisant à la température de 150°,

(1) *Comptes-rendus*, t. XLVIII, 1859.

(2) *Annales de physique et de chimie*. t. XLVI, 1856.

de telle sorte que ce savant admet trois états distincts : un état vitreux, un état cristallisé et soluble, un état cristallisé et insoluble.

Quand au tellure, si semblable au soufre et au sélénium par l'ensemble de ses propriétés chimiques, il paraît aussi se présenter sous deux états isomériques distincts (1).

Notons enfin, pour terminer ce qui a trait à la famille du soufre, une particularité, à coup sûr fort extraordinaire et bien digne de fixer l'attention, sur laquelle M. Dumas a insisté dans un mémoire extrêmement remarquable (2). Les équivalents du soufre, du sélénium et du tellure sont des multiples de celui de l'oxygène ;

$$O = 8 = a\,;\ S = 16 = 2a\,;\ Se = 40 = 5a\,;\ Te = 64 = 8a\,,$$

Ce qui semble indiquer :

1° Qu'il existe probablement des corps intermédiaires répondant à 3 *a*, 4 *a*.... 6 *a*, 7 *a*.

2° Que les 4 éléments connus, appartenant à cette série, sont peut-être polymériques, en d'autres termes qu'ils dérivent d'un même élément diversement condensé.

Toutefois, pour assigner à ces rapprochements leur valeur véritable, il importe de faire, avec M. le professeur Berthelot, deux réserves : « la première, c'est qu'il s'agit d'éléments, c'est-à-dire de corps non

(1) Pelouze et Fremy, *Chimie*, t. I, p. 586, 3e édit.
(2) *Annales de physique et de chimie*, t. LV, 1859.

décomposés.... La seconde, c'est qu'il manque à ces rapprochements un caractère essentiel, celui qui résulte de leurs chaleurs spécifiques... (1). »

Tandis que les chaleurs spécifiques des polymères véritables, du térébène et du ditérébène, par exemple, sont proportionnelles aux équivalents, comme je l'ai déjà dit, ici, au contraire, les chaleurs des 4 métalloïdes obéissent à la loi de Dulong et Petit : elles sont en raison inverse des équivalents.

III. — *Phosphore.*

Le phosphore, comme le soufre, paraît présenter un exemple d'isomérie physique ; en effet, tout récemment M. Hittorf a obtenu une modification particulière du phosphore, qu'il appelle *Phosphore métallique cristallin* (2), et qui est constituée par des rhomboèdres rouges par transparence, analogues à ceux de l'arsenic ; or, on sait que le phosphore ordinaire cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux. Mais, comme l'auteur obtient cette modification cristallisée à l'aide du phosphore rouge, il se pourrait qu'elle ne représentât en définitive que l'état cristallin de ce dernier.

Thénard, en maintenant pendant longtemps du phosphore fondu à 70°, puis en le refroidissant brusquement, obtint son phosphore noir ; la plupart des auteurs pensent aujourd'hui que cette couleur est due à des traces d'impuretés.

(1) *Leçons de la Société chim.*, 1864-65.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXVI, p. 197.

Le phosphore conservé sous l'eau se recouvre d'une épaisse couche d'un blanc jaunâtre qui serait, d'après quelques chimistes, un état isomérique nouveau ; pour M. Pelouze, une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore. Une transformation analogue ou identique s'effectue, quand on maintient à 40° sous l'eau, du phosphore en fusion (H. Rose); il suffit de le toucher avec un fil bien décapé pour en détacher une pellicule de phosphore blanc; si, après avoir fondu celui-ci dans une dissolution alcoolique de potasse, on remplace le liquide par de l'eau à 15°, la liquidité se conserve pendant longtemps, ce qui constitue un état de surfusion très-remarquable (Bœttger).

Comme on ne connaît guère de toutes ces modifications que le moyen de les obtenir, je n'y insiste pas davantage, préférant m'arrêter plus longtemps sur une autre modification bien autrement importante.

Il y a déjà longtemps que plusieurs chimistes avaient été frappés d'un fait singulier ; lorsqu'on abandonne du phosphore à la lumière, il se recouvre d'une croûte rougeâtre particulière. Lors de la prétendue découverte de l'oxyde rouge de phosphore, on rapporta naturellement la modification à ce premier degré d'oxydation. Cependant les expériences ne s'accordèrent point avec cette manière de voir, puisque le phosphore placé dans le vide ou dans un gaz inerte, puis soumis à l'action des rayons solaires, éprouvait encore le même phénomène; ces expériences furent contestées et, on

admit généralement que le vide avait été imparfait et que les gaz n'avaient pas été exactement purgés d'oxygène.

En 1845, Berzélius, à la suite d'un très-remarquable travail sur les sulfures de phosphore, aborda de nouveau cette question controversée. Cet illustre chimiste prépara les composés suivants :



Ph^2S, PhS, Ph^3S^2,

corps très-altérables et d'un maniement dangereux. Il les combina à des sulfures métalliques électropositifs, comme le sulfure de sodium, et traitant ces sulfo-sels par l'acide chlorhydrique, il en retira une série de sulfures isomériques avec les premiers. En effet, tandis que ceux-ci sont liquides et très-explosifs, les nouveaux sulfures dont il s'agit sont solides, rouges, amorphes, insolubles, relativement très-stables ; mais il suffit de les distiller pour les ramener à leur état initial.

Les conséquences théoriques de ces difficiles recherches n'échappèrent point à Berzélius ; il n'hésita pas à admettre que le phosphore pouvait se trouver dans les combinaisons sous deux états distincts et *allotropiques*, selon son expression : dans les unes à l'état de phosphore blanc, ou ordinaire, comme dans le cas des sulfures liquides et inflammables ; dans les autres, à l'état de phosphore rouge ou modifié par la lumière, comme dans les sulfures solides et non inflammables.

Cette manière de voir a été fortifiée par les belles

recherches de M. Schrœtter. En 1848, ce savant démontra que le phosphore rouge n'était autre chose que du phosphore ordinaire modifié ; qu'il suffisait pour l'obtenir de maintenir, à une température constante de 240° environ, du phosphore ordinaire pendant plusieurs jours.

Au reste, on obtient encore le phosphore rouge :

1° Quand, après avoir ajouté à une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone de l'iode, et abandonné le tout à l'évaporation spontanée, on décompose le résidu par l'eau (Corenwinder) ;

2° Quand on chauffe du phosphore avec une trace d'iode (Brodie) ;

3° En dissolvant du phosphore dans du protochlorure de phosphore, il se dépose peu à peu de la dissolution, non de l'oxyde rouge de phosphore, comme on l'avait annoncé, mais bien du phosphore amorphe (Cahours, Schrœtter).

Voici un tableau très-propre à mettre en relief les différences souvent profondes qu'un même corps peut présenter sous deux états isomériques :

Phosphore ordinaire.	*Phosphore modifié par la lumière directe.*
Incolore.	Rouge écarlate.
Densité = 1.82.	Densité = 1.96.
Soluble dans le sulfure de carbone.	Insoluble dans le sulfure de carbone.
Immédiatement altérable à l'air et phosphorescent.	Lentement altérable à l'air, non phosphorescent.
Inflammable à 60°.	Inflammable à 260°.
Bout à 290°.	Repasse à l'état de phosphore ordin. : à 260° (Shroetter), à 447° (Hieltorf).
Se combine au soufre à 111°.	Se combine au soufre à 230°.
Est attaqué violemment par $AzHO^6$ à chaud.	Est attaqué régulièrement par $AzHO^6$ à chaud.
Très-délétère.	Non délétère

Beaucoup de corps simples, composés entre eux, présentent dans l'ensenble de leurs propriétés des différences moins tranchées; n'est-il pas certain que, si le mode de filiation n'eût pas été aussi pas été aussi précis, le phosphore rouge eût été pris pour un corps simple particulier?

Quoi qu'il en soit, ce qu'il importe de noter, ces que ces deux états paraissent préexister dans plusieurs combinaisons phosphorées, comme tendent à le démontrer les sulfures de Berzélius. Récemment, dans une thèse pour le doctorat ès-sciences, M. Lemoine a décrit un nouveau sulfure rouge, cristallisé Ph^2S^3, inaltérable à l'air et paraissant contenir le phosphore sous sa modification rouge.

S'agit-il entre ces deux corps d'une polymérie ou d'une isomérie proprement dite? La question est indécise, mais il me semble actuellement facile de la résoudre, puisque M. Hittorf (1) vient d'observer que le phosphore amorphe peut se vaporiser sans se fondre, à la manière de l'arsenic, tout en conservant son état moléculaire, c'est-à-dire sans cesser d'appartenir à la modification rouge.

IV. — *Famille du carbone.*

Le carbone peut se présenter sous des états fort différents les uns des autres, que l'on peut classer ainsi : 1° Diamant; 2° Graphite; 3° Carbones amorphes.

(1) *Loc. cit.*

Le diamant, qui cristallise dans le premier système, peut être considéré comme le point de départ de toutes les autres variétés, qui n'apparaissent dès lors, en dernière analyse, que comme des états polymériques variés de ce corps.

En effet, le graphite, qui cristallise dans le système hexagonal, donne des combinaisons oxydées, très-curieuses découvertes et bien étudiées par M. Brodie (1), dans lesquelles le carbone, à l'état de graphite, y entrerait avec un équivalent égal à 66, c'est-à-dire avec une valeur onze fois plus considérable que celle du carbone, dans l'acide carbonique par exemple.

M. Berthelot, en partant non du graphite, mais du charbon de fusain purifié au rouge blanc, dans un courant de chlore, a obtenu par oxydation des corps humdes humoïdes à équivalents très-élevés.

Je citerai encore, comme se rapportant au même ordre d'idées, les produits successifs de plus en plus condensés, obtenus par M. Gélis, en soumettant le sucre de canne à l'action graduelle de la chaleur : à la fin des transformations apparaît le carbone, représentant en quelque sorte le terme ultime des condensations polymériques successives.

Cette manière d'envisager la question rend fort bien compte, à mon avis, et des propriétés du carbone, et des singulières anomalies observées dans les diverses variétés de ce corps; enfin de cet autre fait que le charbon, en brûlant, dégage plus de

(1) *Quaterly Journ. of the chemical Society*, t. XII, 1859.

chaleur que le diamant, d'où il suit que la transformation du carbone amorphe en diamant, si elle est un jour réalisée, sera accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Au reste, les carbones amorphes, dégageant des quantités inégales de chaleur, et possédant des chaleurs spécifiques variables, répondent vraisemblablement à des états divers qui se rangeraient dans la kénomérie, au même titre que les soufres insolubles.

En résumé :

1° Le carbone présente un état défini, initial : le diamant;

2° Si les interprétations de M. Brodie sont exactes, le graphite ne présente pas vis-à-vis du diamant, une simple isomérie physique, mais une véritable isomérie chimique appartenant à la polymérie;

3° Les carbones amorphes ne sont vraisemblablement que des polymères de plus en plus condensés.

De même que le carbone, le silicium peut se présenter sous plusieurs états distincts :

1° Un silicium adamantin, que M. Deville a obtenu en faisant passer pendant longtemps du chlorure de silicium sur de l'aluminium fondu;

2° Un silicium graphitoïde, que l'on peut obtenir en grande quantité par le procédé de M. Woëhler;

3° Du silicium amorphe, tel qu'il a été obtenu par Berzélius, en traitant un fluo-silicate alcalin par du potassium.

Semblablement, on connaît :

Un diamant de Bore, qui cristallise en prismes à base carrée et qui peut être assez dur pour rayer le diamant lui-même; il s'obtient en décomposant l'acide borique par l'aluminium à une haute température;

Un bore graphitoïde, cristallisant dans le troisième système comme le graphite, et que l'on obtient en soumettant le chlorure de silicium à l'action de l'aluminium fondu;

Enfin du bore amorphe très-inflammable, mais perdant cette propriété par la calcination; il s'obtient en traitant l'acide borique par le potassium.

Tous ces faits sont de la plus haute importance; ils ont été mis en lumière surtout par les beaux travaux de MM. Woëlher et H. Deville (1).

Conclusion : Le silicium et le bore présentent exactement les mêmes états isomériques que le carbone.

CHAPITRE II.

ISOMÉRIES DIVERSES.

I. — *Fer et sesqui-oxyde de fer hydraté.*

Le fer aimanté doit être considéré comme un état isomérique du fer ordinaire. En effet, il possède une élasticité différente, indépendamment de

(1) Voy. notamment *Sur le Bore* (*Annales de physique et de chimie*, t. LII, 1858).

la propriété caractéristique qu'il a acquise sous l'influence de l'électricité.

Mais, comme les réactions chimiques des deux fers ne sont pas essentiellement différentes, et que, de plus, le fer aimanté, après avoir traversé une combinaison, est toujours ramené à son état primitif, l'expérience nous indique qu'il s'agit là d'une isomérie physique.

Quelques auteurs admettent que certaines variétés d'acier sont vraisemblablement dues à une modification particulière résidant dans l'arrangement des atomes (Chevreul).

Lorsqu'on fait bouillir pendant sept à huit heures dans de l'eau, du sesquioxyde de fer hydraté, il passe de $2Fe^2O^33HO$ à Fe^2O^3HO. Ainsi modifié par l'ébullition, si on le met en contact avec l'acide tartrique et le cyanoferrure de potassium, il ne donne plus de bleu de Prusse ; traité par l'acide acétique ou l'acide azotique dilué, il disparaît à l'instant en donnant une liqueur qui paraît limpide par transmission, tout à fait trouble par réflexion : chose curieuse, une trace de sel alcalin, d'un sulfate par exemple, donne immédiatement un précipité grenu, qui disparaît par une simple addition d'eau distillée (Péan de Saint-Gilles) (1).

Au surplus, cet acide ainsi modifié ne donne plus lieu, quand on le calcine, au phénomène d'incandescence observé par M. Regnault sur le sesquioxyde ordinaire.

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. LVI, p. 47 ; 1856.

Tous ces faits tendent à prouver : qu'il existe deux sesquioxydes de fer isomériques. J'ajoute enfin que l'ébullition avec les acides énergiques transforme ce sesquioxyde modifié dans son générateur.

II. — *Alumine.*

L'alumine présente des modifications particulières fort curieuses.

M. Walter-Crum, en chauffant pendant deux cent quarante heures à 100 degrés en vase clos, du diacétate d'alumine, a déterminé un dédoublement complet de ce sel ; il a obtenu ainsi un oxyde légèrement soluble dans l'eau, cette solution étant précipitée par une trace d'acide sulfurique ou d'un alcali.

D'autre part, Péan de Saint-Gilles, en faisant bouillir pendant vingt-quatre heures l'alumine gélatineuse normale, a observé qu'elle devenait insoluble dans les alcalis et dans les acides, tout en possédant très-exactement la même composition que l'oxyde de Walter-Crum.

Il ne faut pas confondre les deux états qui précèdent avec l'alumine soluble de M. Graham, ou alumine colloïdale qu'il prépare de la manière suivante. On dissout dans du chlorure d'aluminium de l'alumine hydratée et on dispose le liquide en couche mince dans un dialyseur en terre de pipe peu cuite (Guignet), reposant sur de l'eau pure ; l'acide chlorhydrique passe dans l'eau, et le dialyseur qui ne se laisse pas traverser par ces colloïdes, contient une

dissolution aluminique qui jouit des propriétés suivantes : elle est coagulée par un grand nombre de substances, des sels, des acides, des colloïdes même, mais non par le sucre et par l'alcool ; elle joue le rôle d'un mordant, ce qui la différencie nettement de l'alumine de Walter-Crum ; enfin, au bout de quelques jours, elle repasse à l'état d'alumine ordinaire, grande instabilité qui justifie jusqu'à un certain point les idées de M. Graham sur l'état colloïdal « qui correspond à une période dynamique de la matière, l'état cristallin en représentant l'état statique (1). »

III. — *Etain. Acides stannique et métastannique.*

L'étain peut cristalliser sous deux formes incompatibles ; dans le premier et dans le deuxième système cristallin.

Les deux acides stannique et métastannique, quoique de même composition, ont des propriétés dissemblables, la différence la plus importante répondant à leurs équivalents.

L'acide métastannique s'obtient en traitait l'étain par l'acide azotique ; il se distingue du suivant par sa capacité de saturation cinq fois plus faible.

L'acide stannique se forme quand on décompose par l'eau le bichlorure d'étain.

Les fleurs argentines d'antimoine, les acides tel-

(1) *Sur la Diffusion moléculaire* (*Annales de physique et de chimie*, t. LXV, p. 129).

lureux et tellurique, etc., etc., présentent des états isomériques analogues à ceux qui précèdent; je ne m'y arrêterai pas; car, outre qu'ils sont peu connus leur étude ne donne lieu jusqu'ici à aucune considération nouvelle.

CHAPITRE III.

DE L'ISOMÉRIE DANS LES CARBURES D'HYDROGÈNE.

L'étude des hydrogènes carbonés a une extrême importance, puisque l'on sait que de ces corps on peut faire dériver toutes les substances organiques par une suite de réactions systématiques. Ceci me paraît légitimer les détails peut-être minutieux dans lesquels je vais entrer, dans le but de ramener à la même théorie générale que j'ai présentée les faits relatifs à l'isomérie dans les carbures d'hydrogène.

L'étude de ces corps nous offre des exemples d'isomérie relatifs à la polymérie, à la métamérie, à la kénomérie, à l'isomérie proprement dite.

1° *Polymérie.* — Tout d'abord je ferai remarquer que, d'après la définition même de la polymérie, on ne peut s'attendre à voir les carbures forméniques $C^{2n}H^{2n+2}$ qui sont des composés complets, donner lieu, par des combinaisons entre eux, à la formation de polymères. C'est ce que l'expérience vérifie.

Il n'en est pas de même des carbures éthyléniques. Sérullas d'abord, Mitscherlich ensuite, ont depuis longtemps étudié un exemple de condensation de ces carbures. Lorsqu'on traite l'alcool éthylique par de l'acide sulfurique ; en même temps qu'une grande quantité d'éthylène $C^4 H^4$, il se forme une petite quantité d'un mélange de carbures d'hydrogène que l'on désigne sous le nom d'huile douce de vin. Ce mélange serait composé, d'après Mitscherlich, de deux polymères de l'éthylène :


$$C^{28}H^{28} = (C^4H^4)^7$$

$$C^{32}H^{82} = (C^4H^4)^8$$

Les composés huileux que l'on obtient par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool ne paraissent être formés aussi que de composés du même ordre.

Le propylène nous offre, dans cette même série éthylénique, l'exemple d'une semblable condensation, opérée directement. En effet, M. Berthelot a observé que, si on traite le propylène par une certaine quantité d'acide sulfurique concentré, le gaz s'absorbe rapidement en donnant de l'acide propysulfurique, homologue de l'acide sulfovinique, et qui renferme la molécule propylique non condensée. Mais, si le liquide ainsi produit est abandonné quelque temps à lui-même, l'acide sulfopropylique se détruit en quantité notable, et, par l'addition de l'eau, il se sépare un produit huileux qui est un mélange des deux carbures suivants :


$$C^{30}H^{30} = (C^6H^6)^5$$

$$C^{36}H^{36} = (C^6H^6)^6.$$

Il est bon de remarquer qu'au fond cette condensation, bien qu'opérée en partant du carbure isolé, est due à un mécanisme identique à celui qui a produit la transformation dans l'exemple précédent, puisqu'on fait entrer ici le corps générateur dans une combinaison, laquelle en se détruisant le reproduit dans des conditions favorables à la condensation. Il y a plus; à mesure que l'on monte dans la série, à mesure que la molécule prend une complication plus grande, la mobilité de ses éléments devenant de plus en plus marquée, les polymères se forment dès lors avec plus de facilité. Les recherches de MM. Balard et Berthelot, sur la série amylique, en offrent un exemple remarquable. D'après le dernier savant, l'amylène qui bout à 35° environ, traité par une certaine quantité d'acide sulfurique, donne lieu, comme le propylène, à la formation d'un liquide homogène contenant de l'acide amylénosulfurique; mais ici l'existence de cet acide n'est pour ainsi dire qu'éphémère, il se détruit très-rapidement, et le liquide ne tarde pas à se séparer en deux couches : la couche supérieure est principalement constituée par du diamylène $C^{20} H^{20}$, bouillant à 160°. Si on traite à son tour par un excès d'acide sulfurique, le diamylène, on peut le transformer en une série de polymères d'un ordre plus élevé, le triamylène $C^{30}H^{30}$, le tétramylène $C^{40}H^{40}$. On peut même obtenir un liquide bouillant au-dessus du point d'ébullition du mercure; mais peut-être les corps qui le constituent sont-ils moins hydrogénés et répondent-ils à la formule $(C^{10}H^{10})^n - H^2$.

Les composés que je viens de citer se rapportent à cet ordre de polymères que j'ai proposé de désigner plus haut sous le nom de *polymères par juxtaposition.*

Les carbures de la série de l'éthylène peuvent eux-mêmes être considérés comme les polymères d'un carbure hypothétique, le méthylène :

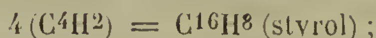
Méthylène.		C^2H^2
Ethylène .	$(C^2H^2)^2$.	C^4H^4
Propylène .	$(C^2H^2)^3$.	C^6H^6
Butylène .	$(C^2H^2)^4$.	C^8H^8
Amylène .	$(C^2H^2)^5$.	$C^{10}H^{10}$
Hexylène .	$(C^2H^2)^6$.	$C^{12}H^{12}$
etc. ·	etc.	etc.

Un certain volume de butylène, par exemple, renferme deux fois autant de carbone que le même volume d'éthylène, etc. Dans cette manière de voir, ces corps seraient des *polymères unitaires.*

Toutefois il est essentiel de remarquer que ces carbures n'ont pas encore été transformés à l'état libre les uns dans les autres. S'il est permis de penser que cette transformation puisse plus tard être opérée, si même certains faits, tels que la production simultanée de plusieurs de ces carbures dans une même réaction chimique, la distillation des formiates et des acétates, par exemple, peuvent être interprétés dans le sens d'une condensation du genre de celles qui nous occupent, la restriction précédente doit cependant être prise en considération.

Plus facilement encore que les carbures éthyléniques, les carbures acétyléniques $C^{2n}H^{2n-2}$, sont

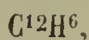
susceptibles de donner naissance à des polymères. Dans ses recherches récentes sur l'acétylène, M. Berthelot a fait voir que, lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur de l'acétylène C^4H^2, ce gaz diminue de volume et produit par sa condensation :



$$4(C^4H^2) = C^{16}H^8 \text{ (styrol)} ;$$

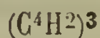
et même des produits polymères d'un ordre de condensation plus avancé qui se rapprochent des substances goudronneuses.

La benzine



$$C^{12}H^6,$$

peut aussi, d'après le même savant, être regardée comme un polymère de l'acétylène :



$$(C^4H^2)^3$$

en raison de sa production dans les même circonstances que ce carbure et principalement aux dépens du bromoforme



$$(C^2)H\ Br.^3$$

décomposé par le cuivre sous l'influence de la chaleur.

C'est à ce point de vue que les carbures de la série aromatique peuvent être considérés, les uns comme des polymères de l'acétylène; les autres, comme dérivés de ces mêmes polymères par l'addition d'un carbure

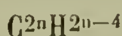


$$C^2{}_nH^2{}_n.$$

L'étude des homologues de l'acétylène est encore peu avancée, et les cas de polymérie auxquels ils

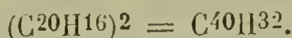
donnent lieu sont encore imparfaitement connus.

Il n'en est pas de même des carbures camphéniques que l'on peut représenter par la formule générale



$$C^{2n}H^{2n-4}$$

Dans ses recherches sur l'essence de térébenthine, M. Deville a vu le premier qu'en traitant par de l'acide sulfurique le térébenthène $C^{20}H^{16}$, la température du mélange s'élève considérablement ; en même temps s'élève aussi le point d'ébullition et on obtient facilement un liquide principalement formé de ditérébène :



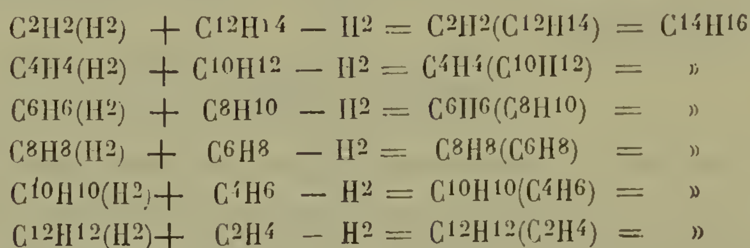
$$(C^{20}H^{16})^2 = C^{40}H^{32}.$$

M. Berthelot a depuis reconnu que cette condensation était accompagnée d'autres transformations d'un degré plus avancé; ce savant a constaté également que la formation des mêmes polymères du térébenthène s'effectue lorsqu'on vient à mettre ce corps en contact, soit avec du chlorure de zinc, soit, à une température élevée maintenue pendant un temps suffisant, avec des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide tartrique; soit enfin avec une trace de fluorure de bore BF^3. Je ne reviendrai pas sur toutes ces réactions si remarquables dont j'ai déjà parlé précédemment.

Les carbures moins hydrogénés encore que les carbures camphéniques ne nous fournissent pas, relativement à la polymérie, des faits qui méritent d'être signalés. Je me contenterai donc d'ajouter qu'un certain nombre d'hydrocarbures naturels, à

molécules très-condensées, tels que la paraffine, le caoutchouc, la gutta-percha, peuvent être considérés comme se rattachant par la polymérie aux carbures étyléniques, acétyléniques et camphéniques.

2° *Métamérie.* Les cas de métamérie dans les carbures d'hydrogène sont nombreux et intéressants. Pour donner un exemple du nombre d'isomères par métamérie qui peuvent correspondre à une même composition centésimale, voici une liste de carbures qui répondent tous à la formule de l'hydrure d'énantylène $C^{14}H^{16}$:



$$C^2H^2(H^2) + C^{12}H^{14} - H^2 = C^2H^2(C^{12}H^{14}) = C^{14}H^{16}$$
$$C^4H^4(H^2) + C^{10}H^{12} - H^2 = C^4H^4(C^{10}H^{12}) = \text{»}$$
$$C^6H^6(H^2) + C^8H^{10} - H^2 = C^6H^6(C^8H^{10}) = \text{»}$$
$$C^8H^8(H^2) + C^6H^8 - H^2 = C^8H^8(C^6H^8) = \text{»}$$
$$C^{10}H^{10}(H^2) + C^4H^6 - H^2 = C^{10}H^{10}(C^4H^6) = \text{»}$$
$$C^{12}H^{12}(H^2) + C^2H^4 - H^2 = C^{12}H^{12}(C^2H^4) = \text{»}$$

On conçoit même que l'on puisse faire entrer en réaction 3, 4..... carbures différents :



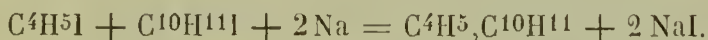
$$C^4H^4(H^2) + C^8H^8 + C^2H^4 - H^2 = C^8H^8\,[C^4H^4\,(C^2H^4)], \text{ etc.}$$

Tous les radicaux alcooliques, par les divers arrangements auxquels ils peuvent doner lieu en se combinant entre eux, fournissent des séries de corps métamères analogues à la précédente. On est parvenu aujourd'hui à réaliser la formation d'un très-grand nombre de ces métamères.

Deux méthodes différentes peuvent servir à leur donner naissance : on peut opérer par addition ou par substitution. D'ailleurs, le procédé opératoire consiste presque toujours à faire réagir les carbures que l'on veut combiner, dans les conditions de l'état

naissant, au moment par exemple où ils sortent d'une combinaison dans laquelle ils étaient précédemment engagés.

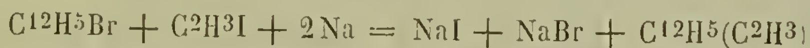
M. le professeur Wurtz a indiqué le premier une méthode fort élégante pour préparer toute une nouvelle classe de radicaux alcooliques : elle consiste à traiter un mélange atomique de deux éthers iodhydriques par le sodium ; il se produit de l'iodure alcalin, et les deux carbures mis en liberté se combinent à l'état naissant :



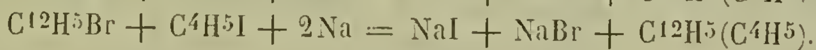
$$C^4H^5I + C^{10}H^{11}I + 2\,Na = C^4H^5,C^{10}H^{11} + 2\,NaI.$$

Cette méthode a été utilisée dans ces derniers temps par MM. Fittig et Tollens, dans leurs recherches relatives aux carbures d'hydrogène de la série aromatique.

Ces chimistes, partant de la benzine monobromée, ont remplacé dans ce corps le brome par les radicaux alcooliques, méthyle, éthyle, amyle, etc.



$$C^{12}H^5Br + C^2H^3I + 2\,Na = NaI + NaBr + C^{12}H^5(C^2H^3)$$



$$C^{12}H^5Br + C^4H^5I + 2\,Na = NaI + NaBr + C^{12}H^5(C^4H^5).$$

De leurs expériences, ils concluent que le méthyl-phényle est identique avec le benzoène de M. Deville, mais que l'éthyl-phényle, l'amyl-phényle, etc., ne sont qu'isomériques avec les composés qui leur correspondent dans la série des homologues de la benzine.

Relativement aux combinaisons des radicaux alcooliques entre eux, je dirai que les radicaux alcooliques doublés ne sont qu'un cas particulier

du cas plus général que je viens de considérer. Ainsi, le diallyle $(C^6H^5)^6 = C^{12}H^{10}$, découvert par MM. Berthelot et De Luca, est isomérique et non identique avec le carbure acétylénique de la série hexylique $C^{12}H^{10}$, ainsi que l'a démontré M. Wurtz dans des recherches récentes. « En effet, dit « M. Wurtz (1), si le diallyle dérivait de l'hexylène « comme l'acétylène dérive de l'éthylène, il est pro- « bable que son point d'ébullition serait, à quelques « degrés, au-dessus de celui de l'hexylène..... Or, « c'est le contraire qui arrive. »

J'ajouterai encore, pour généraliser, qu'en se doublant ou en se combinant entre eux :

Les radicaux alcooliques monoatomiques donnent vraisemblablement des corps isomères avec les carbures de la série du formène ;

Les radicaux diatomiques, des isomères, des carbures de la série de l'éthylène ;

Les radicaux triatomiques, des carbures isomériques de la série de l'acétylène, etc., etc.

Dans tous les cas, les composés ainsi produits possèdent la même capacité de saturation que les hydrocarbures primitifs; mais je n'insiste pas sur ce point.

3° *Kénomérie.* — Les carbures d'hydrogène présentent des cas de kénomérie non équivoques. En voici des exemples :

Soit le térébenthène $C^{20}H^{16}$; il donne, avec le gaz

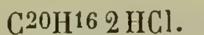
(1) *Annales de physique et de chimie*. t. III, p. 156 ; 1864.

chlorhydrique, le corps désigné improprement sous le nom de camphre artificiel :



$$C^{20}H^{16}HCl.$$

En faisant agir maintenant sur l'essence une solution acide concentrée, on obtient le composé suivant :



$$C^{20}H^{16}\,2HCl.$$

Ces deux composés donnent des dérivés distincts, soit deux séries parallèles, répondant :

La 1re à la formule générale $C^{20}H^{16}.X^2$
La 2e — — $C^{20}H^{16}.X^4$

Or, on peut dégager de chacune de ces deux séries, par des actions ménagées, deux carbures répondant à la même formule



$$C^{20}H^{16}$$

mais doués chacun de la propriété de régénérer directement les corps qui répondent à chacun d'eux; en d'autres termes, ils se distinguent nettement par leur capacité de saturation qui est différente, ce que l'on peut exprimer ainsi :

Carbure de la 1re série $C^{20}H^{16}(-)$. . . . camphène,
— de la 2e série $C^{20}H^{16}(-)(-)$.. terpilène.

Les carbures isomériques de cette nature sont probablement très-communs, mais les exemples connus jusqu'ici sont peu nombreux. J'ai déjà dit que ces modifications sont en rapport avec les phénomènes thermochimiques qui ont lieu au moment de la combinaison, d'où résultent des changements

moléculaires, attestés par les variations du pouvoir rotatoire par exemple.

4° *Isomérie proprement dite.* — Elle existe dans un grand nombre de carbures soit naturels, soit artificiels, notamment dans ceux qui répondent à la formule



$$C^{20}H^{16}.$$

Ces carbures se distinguent surtout par leur odeur, leur saveur, leurs propriétés physiologiques, etc.

Tels sont les principaux cas d'isomérie que l'on observe dans les carbures d'hydrogène.

Pour ne pas laisser cette énumération incomplète, il importe de rappeler ici les dérivés isomériques artificiels obtenus par l'action du chlore, du brome, etc., sur les carbures d'hydrogène.

Si le chlore, comme on l'a vu, n'est pas un agent décisif pour étudier les corps au point de vue de l'identité et de l'isomérie, par contre il fournit à l'isomérie de précieuses ressources en créant des individualités nombreuses, par exemple des séries parallèles entre deux corps isomériques pris comme point de départ.

De plus l'étude de ces composés artificiels met en lumière une loi très-importante : étant donnés, par exemple, deux métamères, si on remplace dans chacun d'eux de l'hydrogène par du chlore, on obtiendra des corps parallèles dont les différences seront de moins en moins tranchées, de telle sorte

qu'à la limite, on obtiendra souvent un seul et même corps. En un mot, on a dans ce cas deux séries convergentes dont les termes, qui se correspondent deux à deux, sont d'autant moins dissemblables qu'ils se rapprochent davantage du terme commun servant en quelque sorte de trait d'union entre les deux séries.

C'est ainsi que le chlorobenzol de M. Cahours et le benzoène bichloré, qui sont isomériques, donnent, par l'action du chlore, deux corps dont les propriétés physiques sont sensiblement les mêmes, et dont les propriétés chimiques sont presque identiques : en effet le chlorobenzol monochloré et le benzoène trichloré de M. Naquet, soumis à l'action de la potasse, donnent tous deux de l'acide benzoïque ; et l'expérience nous apprend ici que ces deux dérivés sont plus rapprochés l'un de l'autre que leurs générateurs qui ne donnent point ce même résultat dans les mêmes circonstances.

Voici un autre exemple bien autrement instructif. M. Regnault, en étudiant l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther chlorhydrique, a obtenu les deux séries isomériques suivantes :

Lig. des Holl . . .	$C^4H^4\ Cl^2$	Éther chlor. mon.	$C^4H^3Cl.\ (H.Cl.)$
— monochlorée.	$C^4H^3Cl.\ Cl^2$	— dichloré .	$C^4H^2Cl^2\ (H.Cl.)$
— bichlorée. . .	$C^4H^2Cl^2\ Cl^2$	— trichloré.	$C^4H\ Cl^3\ (H.Cl.)$
— trichlorée . .	$C^4H\ Cl^3\ Cl^2$	— tétrachl.	$C^4\ Cl^4\ (H.Cl.)$
— Tétrachlorée.	$C^4\ Cl^4.\ Cl^2$	— perchloré.	$C^4Cl^4\ (Cl.Cl.)$

Les corps qui se correspondent deux à deux, par exemple, ont des propriétés physiques et chimiques

très-différentes ; il faut en excepter les deux derniers termes : la liqueur des Hollandais tétrachlorée et l'éther perchloré qui sont identiques et qui se confondent avec le sesquichlorure de carbone.

THÉORIE DE M. KÉKULÉ.

J'arrive maintenant à une question d'un haut intérêt : est-il possible, indépendamment des propriétés des carbures, de se rendre compte de l'isomérie qu'ils présentent?

La notation que j'ai adoptée a seulement la prétention de rendre compte de l'isomérie en tant que l'on a égard aux réactions des corps isomériques, surtout à leur mode de génération. Tout récemment M. le professeur Kékulé, dans un remarquable mémoire intitulé : *Recherches sur les combinaisons aromatiques* (1), a donné une théorie ingénieuse qui permet de se rendre compte, non-seulement de l'isomérie dans les carbures de cette série, mais encore dans les alcools, les acides, etc. Ce que j'en dirai ici me dispensera donc d'y revenir plus tard et pourra être appliqué aux alcools, aux phénols, aux alcalis, etc., soit la benzine envisagée carbure générateur de la série aromatique :



C^6H^6 (2)

(1) *Annalen der chemie und Pharmacie*, t. LXXXVII, 1866.

(2) Bien que la conception théorique de M. Kékulé soit d'une grande simplicité, je me servirai ici des formules mêmes de ce savant pour rendre plus exactement sa pensée :

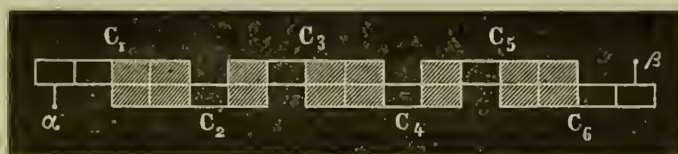
$C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

On peut, d'après M. Kékulé, se représenter sa constitution en partant des deux principes suivants :

1° Le carbone est tétratomique;

2° Les atomes de carbone sont unis entre eux en perdant chacun, alternativement, une et deux unités d'affinités pour se souder les uns aux autres. Ce qui peut s'exprimer par la figure suivante :

(Fig. 1.)



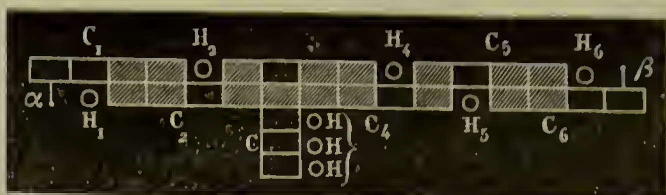
S'il en est ainsi, les six atomes de carbone laissent libre huit unités d'affinités.

Admettons maintenant que cette chaîne ouverte soit tellement disposée (recourbée en cercle par exemple) que les deux affinités extrêmes α et β se saturent réciproquement : on aura ainsi une chaîne fermée, symétrique, dans laquelle il ne restera plus que six unités d'affinité à satisfaire.

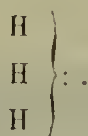
La saturation a-t-elle lieu par de l'hydrogène, on obtient la benzine.

Remplaçons maintenant l'un de ces atomes d'hydrogène par un atome de carbone tétratomique, il restera trois unités d'affinités non satisfaites et qui pourront l'être par de l'hydrogène, ce qui donnera la méthylbenzine, comme l'indique la figure suivante :

Méthylbenzine (Fig. 2.)



Dans laquelle un atome d'hydrogène (H_3) a été remplacé par un atome (C) de carbone, la saturation de ce dernier ayant été complétée par

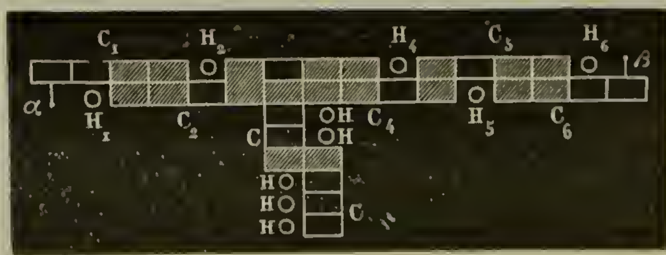


Tel est le corps qui, d'après MM. Fittig et Tollens, serait identique avec le benzoène.

Faites une seconde substitution entièrement analogue sur l'atome (H_5), et vous obtiendrez la diméthylbenzine, soit le xylène; mais comment se fait-il que ce dernier corps soit seulement métamère et non identique avec l'éthylbenzine? Le voici.

Reprenons la benzine, et au lieu d'y remplacer un atome d'hydrogène par du méthyle, remplaçons cet atome par de l'éthyle C^2H^5, ce qui donne :

Éthylbenzine (Fig. 3.)



Voià pour M. Kékulé l'éthylbenzine, et l'on voit ici clairement comment ce corps est isomère et non identique avec la diméthylbenzine; en d'autres termes, la diméthylbenzine est à l'éthylbenzine ce que la diméthylammine est à l'éthylammine.

Pour représenter ces corps, M. Kékulé adopte donc les formules suivantes :

C^6H^6		Benzine.
C^7H^8	$= C^6H^5(C\,H^3)$.	Méthylbenzine.
C^8H^{10}	$= C^6H^4(C\,H^3)^2$	Diméthylbenzine.
C^8H^{10}	$= C^6H^5(C^2H^5)$.	Ethylbenzine (1).

En résumé, les carbures de la série



$$C^nH^{2n-6}$$

peuvent être isomères de deux manières différentes :

1° Par la multiplication du nombre des chaînes latérales;

2° Par la prolongation des chaînes latérales (2).

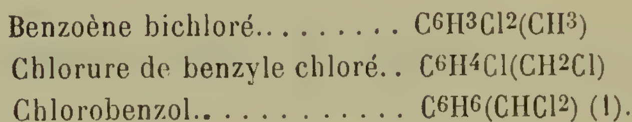
Cette même théorie permet de se rendre compte d'un autre genre d'isomérie : si on ne peut concevoir qu'une seule benzine et qu'une seule méthylbenzine, par contre la théorie indique qu'il peut exister trois diméthylbenzines isomériques, par exemple :

1er composé.	Modifications	de H_1 et H_2	(fig. 2).
2e	—	— de H_1 et H_3	
3e	—	— de H_1 et H_4	

(1) C = 12; H = 1; O = 16.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1866 (1er v. t. LXI) p. 140 et suivantes.

Les mêmes conceptions expliquent également, suivant M. Kékulé, une foule d'autres isoméries, par exemple celle du benzoène bichloré et du chlorobenzol : ainsi on peut admettre que si le premier possède une plus grande stabilité, c'est parce qu'il renferme les deux atomes de chlore dans la chaîne principale, tandis que dans le chlorobenzol les atomes de chlore sont en rapport avec la chaîne latérale. Enfin on peut admettre que le chlorure de benzyle chloré renferme à la fois du chlore et dans la chaîne génératrice et dans les chaînes latérales, etc., ce qui peut se traduire par les formules suivantes :



Benzoène bichloré......... $C^6H^3Cl^2(CH^3)$
Chlorure de benzyle chloré.. $C^6H^4Cl(CH^2Cl)$
Chlorobenzol............ $C^6H^6(CHCl^2)$ (1).

J'ajoute enfin que des considérations analogues s'appliquent à la formation des acides isomériques par l'introduction de l'oxygène dans la molécule; des amides, par celle de l'azote, etc., etc.

II. — *De l'isomérie dans les alcools, les phénols et les principes sucrés.*

1° *Alcools.* — On ne connaît aucun cas de polymérie dans les alcools, bien que de tels corps puissent exister théoriquement, par exemple avec les alcools incomplets.

Quoi qu'il en soit, il est nécessaire de recourir

(1) C = 12 ; H = 1 ; O = 16.

aux notions de la polyméric pour se rendre compte dc quelques-uns de leurs dérivés et particulièrement de la formation des corps que la deshydratation permet d'en obtenir.

Les faits qui rattachent les alcools à la métamérie sont plus importants. J'ai déjà cité plusieurs fois le beau travail de M. Wurtz sur l'isomérie dans les alcools ; à un point de vue général, on peut dire qu'à chaque alcool proprcment dit correspond un alcool d'hydratation dérivant du carbure alcoolique correspondant. C'est ainsi par cxemple que le dihydrate de Diallyle cst métamère avec le glycol heylique, au même titre que l'hydrate d'amylènc comparé à l'alcool amylique.

La théorie indique, comme probable, l'existcnce d'une série d'alcools formés par l'addition d'hydrogène sur les acétones, isomériques avec ceux qui résultent de l'addition d'hydrogène sur les aldéhydes proprement dits.

M. Friedel, en fixant deux atomes d'hydrogène sur l'acétone, a obtenu un isomère de l'alcool propylique, qu'il considère comme un alcool particulier sous le nom d'alcool isopropylique, « qui se rapproche de l'alcool de fcrmentation par la manière dont il se comporte vis-à-vis du brome et de l'alcool d'hydratation par la propriété qu'il a de former par oxydation un aldéhyde (acétone) non susceptiblc d'être transformé en acide » (1).

Ainsi, pour M. Friedcl, ce corps ticnt le milieu

(1) *Bulletin de la Société chimique*. t. II, p. 106 ; 1864.

entre l'alcool de fermentation et l'hydrate de propylène. M. Berthelot pense que dans ce cas particulier, il s'agit non d'une isomérie, mais d'une identité. Sans doute que les recherches persévérantes de M. Friedel amèneront bientôt une solution générale de toutes ces questions.

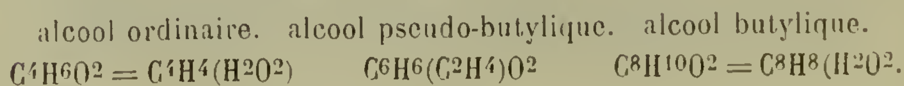
Voici un autre cas remarquable de métamérie découvert par M. Boutlerow (1). En faisant arriver lentement du chlorure d'acétyle dans un excès de zinc métyle, on obtient une masse cristalline formée de une molécule du premier corps sur deux molécules du second ; traités par l'eau, ces cristaux s'échauffent et fournissent un liquide qui contient un alcool répondant à la formule de l'alcool butylique



$$C^8H^{10}O^2.$$

L'auteur le désigne sous le nom d'alcool pseudobutylique tertiaire, et il admet par conséquent qu'il résulte de l'alcool métylique dans lequel les trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par du méthyle. Ce savant (1) a formulé en détail la prévision théorique d'une multitude d'alcools analogues, déjà annoncés à priori par M. Kolbe.

Sans m'étendre sur ce point, je dirai seulement qu'il me paraît plus simple de considérer avec M. Berthelot, cet alcool comme un dérivé de l'acétone par addition de formène :



alcool ordinaire.	alcool pseudo-butylique.	alcool butylique.
$C^4H^6O^2 = C^4H^4(H^2O^2)$	$C^6H^6(C^2H^4)O^2$	$C^8H^{10}O^2 = C^8H^8(H^2O^2$.

(1) Loco citato, p. 15.

Quoi qu'il en soit, ce corps est important, car il fait espérer la synthèse d'une série d'alcools analogues résultant d'une substitution effectuée par des carbures quelconques à la place d'un égal volume d'hydrogène sur les aldéhydes et les acétones.

En général, on peut dire qu'étant donné un aldéhyde de la famille des acétones, ce composé pourra se combiner à un carbure à l'état naissant pour former un alcool nouveau, isomérique avec ceux d'hydratation et de fermentation, possédant la même formule.

Les alcools présentent des cas d'isomérie nombreux, non-seulement entre eux, mais encore avec les phénols, les aldéhydes, les acétones, etc. Ainsi l'alcool allylique est métamère avec l'aldéhyde propylique, avec l'acétone, etc.

L'isomérie proprement dite se retrouve dans un grand nombre d'alcools. On connaît par exemple 4 alcools campholiques isomériques :

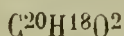
Le camphre de Bornéo;

Le camphre de succin ;

Le camphre de garance ;

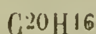
Le camphre artificiel de M. Berthelot ;

Tous ces corps répondant à la formule



$$C^{20}H^{18}O^{2}$$

En général, on peut dire qu'à chacun des nombreux carbures isomériques qui répondent à la formule



$$C^{20}H^{16}$$

correspond un alcool spécial, et que ces composés sont isomériques.

Il est possible qu'une étude plus complète de tous ces corps permette de les transformer les uns dans les autres, mais jusqu'ici un seul fait est connu dans cette direction : que l'on oxyde du camphre de Bornéo, de façon à le changer en camphre du Japon, ce dernier corps, traité par une solution alcoolique de potasse, donnera un camphol isomérique avec le générateur.

L'isomérie symétrique peut exister dans les alcools, comme le prouvent les recherches de M. Pasteur sur l'alcool amylique. Ce savant, en effet, a décrit deux alcools amyliques, l'un actif, l'autre inactif (1); chose curieuse, tandis que l'alcool actif dévie à gauche, tous ses dérivés dévient en sens opposé ; mais le fait qu'il importe surtout de noter, c'est que l'alcool peut être régénéré avec ses propriétés initiales, ce qui indique une isomérie chimique.

Avec M. Biot, on doit admettre au moins quatre alcools amyliques proprement dits, que l'on peut rapporter aux deux groupes suivants :

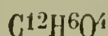
Groupe actif	droit. gauche.	Gr. inact.	par nature (ni droit ni gauche) par compensation.

2° *Phénols*. — Les phénols étant des alcools particuliers, on conçoit qu'ils puissent présenter des

(1) *Comptes-rendus*, t. XLI, 1855.

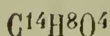
isoméries analogues aux précédentes, ce qui a lieu en effet.

C'est ainsi que la résorcine, l'oxyphénol et l'hydroquinon répondent à la formule



$$C^{12}H^{6}O^{4}$$

que la saligenine et l'orcine repondent à la formule.



$$C^{14}H^{8}O^{4}$$

L'euxanthol, l'alizarine $C^{20}H^{6}O^{6}$; la franguline, la phloroglucine et le pyrogallol $C^{12}H^{6}O^{6}$, etc., viennent se ranger dans eette catégorie.

En général, à un phénol donné répond un aleool proprement dit isomérique : l'aeool benzylique de M. Cannizaro $C^{14}H^{8}O^{2}$ est isomérique avee le crésylol; l'alcool euminique, avec le thymol $C^{10}H^{12}O^{2}$; la phénose de M. Carius avee les glycoses, ete.

3° *Principes sucrés.* — Les diverses glyeoses qui répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ eonstituent des isomères proprement dits, d'autant plus intéressants qu'ils sont suseeptibles de donner une foule de dérivés également isomériques; iei l'existence du pouvoir rotatoire est très-préeieuse pour établir ces isoméries d'une façon eertaine.

La pinite, la quereite, sont des aleools pentatomiques répondant à la même formule

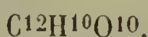


$$C^{12}H^{12}O^{10} = C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})^{5}.$$

La mannitane et la dulcitane sont également isomériques : en s'hydratant, elles donnent deux

principes isoméques : la dulcite et la mannite $C^{12}H^{14}O^{12}$, lesquels jouent le rôle d'alcools hexatomiques; la première seule donnant par oxydation de l'acide mucique.

C'est ici le lieu de dire un mot de toute une autre série de corps isomériques comparables aux alcools ou plutôt aux éthers, et que l'on trouve abondamment dans la nature; ils répondent à la formule générale .



$$C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Tels sont le ligneux, les gommes, la dextrine, l'amidon, les mucilages; quelques-uns de ces corps paraissent constituer des isomères proprement dits; d'autres sont polymériques, etc.

C'est ainsi par exemple que l'amidon peut être représenté par

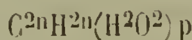


$$C^{12}(H^2O^2)^4(C^{12}H^{12}O^{12}),$$

formule qui indique un alcool tétratomique, capable dès lors de se combiner aux acides, comme les acides nitrique, sulfurique et même acétique, ainsi que vient de le démontrer M. Schützenberger.

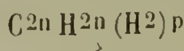
En résumé, peuvent être isomériques entre eux :

1° Les alcools proprement dits.



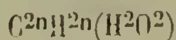
$$C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)\,p$$

Dérivés par substitution des carbures :



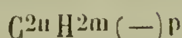
$$C^{2n}H^{2n}(H^2)\,p$$

2° Les alcools d'hydratation.



$$C^{2n}H^{2n}(H^2O^2)$$

Dérivés par addition de :



$$C^{2n}H^{2m}(-)^p$$

3° Les alcools secondaires, tertiaires, etc., dérivés par substitution d'un carbure à l'hydrogène dans les alcools qui précèdent, ou par addition, soit d'un carbure, soit d'hydrogène aux aldéhydes et aux acétones :



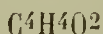
$$C^{2n}H^{2m}(C^{2n'}H^{2m'})O^p \text{ et } C^{2n}H^{2m}(H^2)O^p.$$

4° Les alcools pyrogènés ou phénols.

III. — *De l'isomérie dans les aldéhydes et les acétones.*

Les aldéhydes et les acétones, corps incomplets, sont susceptibles, d'après leur nature même, de fournir des cas nombreux et variés d'isomérie.

Rappelons d'abord que ces corps peuvent être isomères avec beaucoup d'autres par simple composition équivalente ; c'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que l'aldéhyde éthylique



$$C^4H^4O^2$$

présente un semblable rapport avec l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$; avec l'éther éthylacétique, $C^4H^4(C^4H^4O^4)$; avec l'acide amylcarbonique, $C^{10}H^{10}(C^2H^2O^6)$; avec l'acide leucique $C^{12}H^{12}O^6$; avec la monovalérine, $C^{16}H^{16}O^8$, etc., etc.

La théorie indique que les cas de polymérie véritable doivent être fort nombreux. Voici quelques faits acquis à la science.

L'aldéhyde éthylique abandonné à lui-même dans des tubes seellés se transforme en deux modifications polymériques, l'une cristallisée, la métaldéhyde; l'autre liquide, la paraldéhyde. La composition de ce dernier corps devrait, d'après la densité de vapeur, être représenté par la formule :



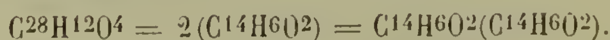
$$C^{12}H^{12}O^{6} = 3(C^{4}H^{4}O^{2}) = C^{4}H^{4}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{2}[C^{4}H^{4}O^{2}]).$$

Ce corps, distillé avec une trace d'acide sulfurique, se transforme de nouveau en aldéhyde ordinaire.

Lorsque l'aldéhyde est abandonné au contact de l'acide sulfureux, ou même d'un acide étendu quelconque, il se change en une troisième modification polymérique, l'élaldéhyde, qui a une densité de vapeur triple de celle de l'aldéhyde, mais qui est cristallisée.

C'est peut-être ici le cas de rappeler que le chloral peut se transformer en un corps solide, inodore, jouissant de la propriété de reproduire son générateur quand on le chauffe à 200°.

L'essence d'amandes amères nous offre également un très-bel exemple de polymérie. On rencontre en effet dans l'essence brute une substance particulière, la benzoïne : ce corps n'est autre chose que le dialdéhyde benzoïque :



$$C^{28}H^{12}O^{4} = 2(C^{14}H^{6}O^{2}) = C^{14}H^{6}O^{2}(C^{14}H^{6}O^{2}).$$

Il s'obtient directement, d'après M. Zinin, en traitant l'hydrure de benzoïle par une solution alcoolique de cyanure de potassium; or, de même

que le paraldéhyde reproduit son générateur, de même aussi la benzoïne peut reproduire l'essence d'amandes amères, ce qui a lieu, par exemple, quand on dirige ses vapeurs dans un tube chauffé au rouge sombre.

Les aldéhydes sont métamères avec un certain nombre de corps, tels que les alcools homologues de l'alcool acétylique qui leur correspondent; c'est ainsi que l'aldéhyde ordinaire est métamère avec l'alcool acétylique de M. Berthelot $C^4H^2(H^2O^2)$; de même l'aldéhyde propylique $C^6H^6O^2$ est métamère avec l'alcool allylique $C^6H^4(H^2O^2)$ de MM. Cahours et Hoffmann, etc.

Une généralisation du même ordre peut être faite à l'égard de l'isomérie avec les acétones; tel est le cas de l'aldéhyde propylique comparé à l'acétone, de l'aldéhyde butyrique avec l'acéto-propione, etc.

Un cas très-net de kénomérie doit être rappelé ici, je veux dire l'isomérie de l'aldéhyde avec l'oxyde d'éthylène de M. Wurtz, ce dont on peut se rendre compte en remontant aux générateurs.

M. Chancel a désigné sous le nom de *butyral* un corps qui prend naissance dans la distillation du butyrate de chaux; ce butyral se rapproche tellement de l'aldéhyde butyrique qu'à l'origine ces deux corps avaient été confondus, mais il n'y a là en réalité qu'une isomérie.

La série aromatique nous offre un grand nombre

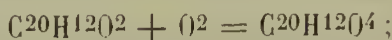
(1) *Journal de pharmacie*, 3e série, t. VII, p. 115 et 348; 1845.

d'aldéhydes, qui présentent entre eux et avec des corps de fonctions mal connues, des relations d'isomérie proprement dite : les huiles volatiles naturelles d'anis, de fenouil, d'estragon, de cumin, sont des corps qui ont la même densité de vapeur, le même équivalent, des points d'ébullition fort peu différents; bref, ils répondent tous à la formule de l'aldéhyde cuminique :



$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

Mais certaines propriétés organoleptiques suffisent déjà pour établir entre eux une différence marquée, différence que l'étude des autres propriétés chimiques rend plus notable encore. En effet, tandis que l'essence d'anis cristallise à 18°, les autres ne se solidifient pas à zéro; d'autre part, l'aldéhyde cuminique, en absorbant l'oxygène, se transforme en acide cuminique :



$$C^{20}H^{12}O^{2} + O^{2} = C^{20}H^{12}O^{4};$$

or, avec les autres corps, dans les mêmes circonstances, on obtient des produits, souvent complexes, dans lesquels dominent les acides anisique, acétique, etc. :



$$C^{20}H^{12}O^{2} + O^{8} = C^{16}H^{8}O^{6} + C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Il y a plus; ces aldéhydes naturels peuvent, sous certaines influences, se transformer en des corps isomériques nouveaux : tel est le cas de l'aldéhyde ainsi que sous l'influence du chlorure de zinc.

IV. — *De l'isomérie dans les acides.*

La polymérie peut exister dans les acides : l'acide cyanique et l'acide cyanurique sont polymères.

En thèse générale, la théorie indique que tous les acides incomplets peuvent donner naissance à des polymères, mais c'est à l'expérience à prononcer pour déterminer dans quelles circonstances la formation de ces corps pourra être réalisée.

Les cas d'isomérie s'observent dans les acides à 4, 6, 8 équivalents d'oxygène. Voici quelques exemples choisis parmi les plus importants et dans les diverses sections de l'isomérie.

Il existe deux acides caproïques répondant à la formule



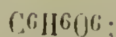
$$C^{12}H^{12}O^{4}.$$

L'un est actif sur la lumière polarisée, l'autre est inactif. Mais on peut prévoir par induction qu'il doit exister au moins quatre acides caproïques isomériques, chacun d'eux pouvant à son tour servir de point de départ à d'autres transformations isomériques ; à la manière, par exemple, de l'acide tartrique ordinaire qui donne par la chaleur un isomère proprement dit, l'acide métatartrique, découvert par Braconnot, étudié par Erdmann, Gerhardt, et plus récemment par M. H. Schiff (1).

Voici un autre exemple très-intéressant au point de vue physiologique.

(1) *Annales de physique et de chimie,* t. LXIX, p. 257 ; 1863.

Il existe deux acides qui répondent à la formule



$$C^6H^6O^6;$$

L'un d'eux est l'acide lactique découvert par Scheèle dans le lait aigri; l'autre est l'acide lactique de la chair musculaire, étudié par Berzélius et Liébig.

On obtient synthétiquement le premier quand on fixe sur l'aldéhyde les éléments de l'acide formique par l'intermédiaire de l'acide cyanhydrique, ainsi que l'a fait M. Strecker, ce qui donne la lactammine (alanine) :



$$C^4H^4O^2 + C^2AzH + H^2O^2 = C^6H^7AzO^4.$$

Ce corps traité par l'acide nitreux, d'après la méthode de M. Piria, donne l'acide lactique du lait :



$$C^6H^7AzO^4 + AzHO^4 = Az^2 + H^2O^2 + C^6H^6O^6.$$

D'autre part, en traitant le glycol monocyanhydrique par un alcali, on obtient un acide qui est identique avec l'acide de Berzélius.

Il est probable que l'isomérie tient à la différence des générateurs prochains de ces deux acides, que le premier dérivant de l'aldéhyde, le second correspond à l'oxyde d'éthylène de M. Wurtz. Pour vérifier cette prévision, il faudrait chercher à régénérer dans des conditions ménagées, l'oxyde d'éthylène de l'acide de la chair musculaire; je dis dans des conditions ménagées, car comme l'a vu M. Wurtz,

quand on cherche à transformer directement le glycol, par exemple, dans son oxyde à l'aide des procédés ordinaires de déshydratation, on obtient une certaine quantité d'aldéhyde.

La formation des acides en passant par les éthers cyanhydriques donne lieu à des considérations importantes au point de vue de l'isomérie ; les acides ainsi obtenus, comme dans le cas précédent, sont-ils toujours isomériques avec ceux qui proviennent de l'oxydation directe des alcools homologues supérieurs ? L'expérience indique que les résultats varient suivant les séries que l'on considère.

C'est ainsi que d'après M. Rossi, l'éther amylcyanhydrique donne par les alcalis un acide identique avec l'acide caproïque dérivé de l'alcool hexylique ; il est permis de penser que ce résultat s'applique à tous les acides de la série des acides gras.

D'autre part, l'éther benzylcyanhydrique traité par la potasse donne, d'après M. Cannizzaro, un acide qui a la même formule que l'acide toluique normal, $C^{16}H^{8}O^{4}$; mais qui en diffère en ce que distillé avec un formiate, il ne produit ni un aldéhyde, ni un autre corps volatil analogue ; peut-être cet acide artificiel (acide α toluique de Strecker) est-il un corps secondaire capable de reproduire ses générateurs, tandis que l'acide toluique ordinaire (acide β toluique de M. Noad) est un corps unitaire. Quoi qu'il en soit, il importe de noter que ces deux acides se rencontrent dans la nature simultanément.

Citons aussi comme exemples remarquables d'iso-

méries la transformation qu'éprouve l'acide oléique sous l'influence de l'aeide hyponitrique : tandis que le générateur est liquide, très-oxydable, son isomère est solide et relativement stable. Il s'agit bien iei d'une isomérie chimique, puisque ces deux corps donnent lieu à des eomposés distinets, comme l'oléine et l'élaïdine de Boudet (1); de plus, l'aeide oléique produit à la distillation de l'aeide sébacique, tandis que l'aeide élaïdique n'en fournit point (2).

Voici eneore un autre exemple remarquable. Les glycoses, soumises à l'oxydation, fournissent de l'acide saeeharique; tandis que, dans des circonstances analogues, les gommes donnent naissance à un aeide de même formule, mais isomérique, l'acide mucique. Ce dernier, d'après M. Malaguti (3), par l'action de l'eau bouillante, se transforme à son tour en un aeide isomère, l'aeide paramueique, qui se distingue de son générateur par sa solubilité dans l'aleool.

Jusqu'iei, je n'ai eité que des exemples de deux acides isomères; mais la même formule peut s'appliquer à un plus grand nombre d'isomères :

1° A la formule $C^{10}H^6O^8$ répondent les aeides itaeonique, eitraeonique et mésaconique; les deux premiers s'obtiennent dans la distillation de l'acide eitrique, le dernier par l'action de l'acide azotique sur l'aeide citraeonique. Ces acides donnent trois

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. L, 1832, et t. LXIX, p. 43.
(2) Redtembacher, *Annales de phys. et de chim.*, t. III, p. 108; 1841.
(3) *Annales de physique et de chimie*, t. LX, p. 196 ; 1835.

séries de dérivés distincts, mais on ne sait point les changer à volonté les uns dans les autres.

2° A l'acide oxyvalérique répondent les acides mixtes méthyloxybutyrique et éthyllactique, tous trois représentés par la formule



$$C^{10}H^{10}O^{6};$$

3° A la formule $C^{14}H^{6}O^{4}$:

1° L'acide oxybenzoïque obtenu en fixant deux équivalents d'oxygène sur l'acide benzoïque ;

2° L'acide salicyque, lequel peut être dérivé de l'aeide benzoïque, mais seulement dans des eonditions exceptionnelles, comme dans la distillation du benzoate de euivre ;

3° L'acide paroxybenzoïque obtenu par M. Saytzeff en traitant l'acide anisique par l'aeide iodhydrique.

La même formule s'applique encore à l'acide ampélique obtenu par Laurent dans la réaction de l'acide nitrique sur certaines huiles de sehiste (1), mais, ce chimiste n'ayant obtenu ce corps qu'en petite quantité, sa vraie nature reste douteuse.

A ces trois acides répondent trois séries isomères comprenant leurs dérivés chlorés, nitrés, étudiés par MM. Beilstein, Schlun (2), etc. ; en un mot, il y a là trois groupes moléculaires très-stables à chacun desquels correspond vraisemblablement un alcool particulier, ainsi que cherche à le démontrer en ce moment M. Ladenburg.

(1) *Revue scientifique*, t. VI, p. 70.

(2) *Société chimique*, t. II, 1864, et t. IV, 1865.

Ajoutons enfin qu'on peut sinon expliquer, du moins se rendre compte de la plupart de ces cas d'isomérie d'après les vues spéculatives de M. Kekulé; c'est ainsi que l'isomérie de l'acide pthalique avec l'acide térépthalique peut-être expliquée d'après M. Kekulé par la position relative des deux chaînes latérales *dans le noyau de la série aromatique;* le premier provenant de l'oxydation de la diméthylbenzine; le second de l'oxydation de l'éthylméthylbenzine ou de la propylméthylbenzine, la longueur des chaînes latérales paraissant être sans influence sur la nature du produit d'oxydation. Par contre, l'acide toluique renfermant deux chaînes latérales, l'acide α toluique s'en distinguerait par l'existence d'une chaîne latérale prolongée. Ainsi, les mêmes considérations qui ont servi à M. Kekulé pour expliquer l'isomérie des carbures de la série aromatique, s'appliquent avec une égale facilité aux acides isomériques de la même série.

Les exemples qui précèdent indiquent que l'isomérie dans les acides est très-étendue. Ce qui multiplie ici singulièrement le nombre des isomères, c'est que ces acides sont susceptibles de fournir une multitude de dérivés isomériques, soit entre eux, soit avec d'autres acides; c'est ainsi que l'acide phlorétique est isomère avec les éthers éthyliques des acides salicylique, paroxybenzoïque et oxybenzoïque, etc., etc.

Cette multiplicité même dans les isomères, qui peuvent être prévus par la théorie, enseigne au

chimiste qu'il faut ici apporter la plus grande attention dans l'étude de ces composés avant de se prononcer sur leur isomérie ou sur leur identité. En effet, la moindre trace d'impureté suffit souvent pour changer les propriétés de ces acides, surtout de ceux qui ont un équivalent élevé, comme le prouve l'exemple du prétendu acide benzoérésique ou acide benzoïque amorphe, considéré à l'origine comme un isomère de l'acide benzoïque ordinaire.

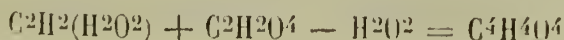
V. — *De l'isomérie dans les éthers.*

Les éthers ne présentent pas de cas bien déterminés d'isomérie physique.

Cependant c'est à cet ordre de faits qu'il faut rapporter sans doute les modifications qu'éprouve la stéarine dont le point de fusion varie avec une singulière facilité quand on la chauffe. C'est ainsi qu'une stéarine fusible à 63° et chauffée à 65° se solidifie à 61° et fond à 66°5 ; cette même stéarine chauffée à 70° se solidifie à 51° seulement, d'après M. Duffy qui a particulièrement étudié les phénomènes de ce genre.

Il n'en est pas de même des autres espèces d'isomérie qui s'observent au contraire très-fréquemment dans cette classe de corps.

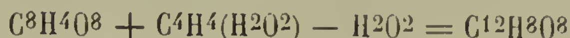
Les substances de compositions équivalentes à celles des éthers sont très-nombreuses ; ainsi à l'éther méthylformique :



$$C^2H^2(H^2O^2) + C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^4H^4O^4$$

sous ce rapport correspondent l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide dioxybutyrique, la glucose, l'acide éthyl-carbonique, etc.

Ainsi encore l'éther acide éthylfumarique



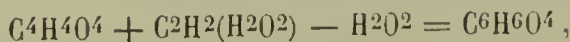
$$C^8H^4O^8 + C^4H^4(H^2O^2) - H^2O^2 = C^{12}H^8O^8$$

a une composition équivalente à celle du lactide et de l'acide acrylique.

L'étude de l'éther cyanhydrique a donné à M. Kolbe et Frankland l'occasion d'observer pour ce corps un composé polymère. L'éther éthylcyanhydrique, C^6H^5Az, en effet, est susceptible par l'action du potassium de se transformer en cyanéthine, corps cristallisé, bien défini, d'une condensation répondant à la formule $3\,(C^6H^5Az) = C^{18}H^{15}Az^3$. Tandis que l'éther générateur est un corps neutre, la cyanéthine peut se combiner avec les différents acides pour donner des sels ; en un mot, c'est un alcaloïde.

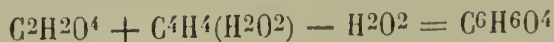
C'est parmi les éthers que se rencontrent les cas les plus nets et les plus nombreux de métamérie. Aussi, je crois utile de m'y arrêter un instant, d'autant plus que ces développements pourront être étendus aux alcalis, aux amides, etc.

Parmi les éthers à deux générateurs, alcool et acide, les éther méthylacétique



$$C^4H^4O^4 + C^2H^2(H^2O^2) - H^2O^2 = C^6H^6O^4,$$

et éthylformique

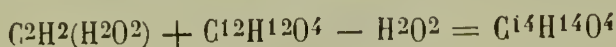


$$C^2H^2O^4 + C^4H^4(H^2O^2) - H^2O^2 = C^6H^6O^4$$

fournissent un exemple classique de métamérie.

Il est clair que le nombre des éthers correspondant à une même composition sera d'autant plus grand que les molécules seront plus complexes.

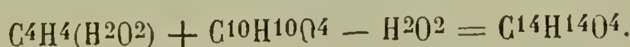
Ainsi l'éther méthylcaproïque



$$C^2H^2(H^2O^2) + C^{12}H^{12}O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4$$

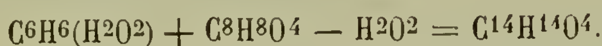
est métamère avec :

1° L'éther éthylvalérianique



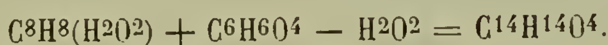
$$C^4H^4(H^2O^2) + C^{10}H^{10}O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4.$$

2° L'éther propylbutyrique



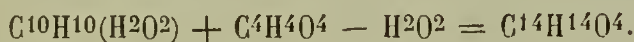
$$C^6H^6(H^2O^2) + C^8H^8O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4.$$

3° L'éther butylproprionique.



$$C^8H^8(H^2O^2) + C^6H^6O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4.$$

4° L'éther amylacétique



$$C^{10}H^{10}(H^2O^2) + C^4H^4O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4.$$

5° L'éther hexylformique

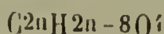


$$C^{12}H^{12}(H^2O^2(+ C^2H^2O^4 - H^2O^2 = C^{14}H^{14}O^4 \text{, etc.}$$

Tous ces corps sont doués de propriétés physiques très-peu différentes; leur mode de dédoublement par les alcalis constitue le caractère le plus net pour les distinguer.

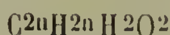
Il y a plus; on conçoit que des compensations du même genre peuvent s'établir entre des séries d'acides et des séries d'alcools, de manière à fournir

des séries d'éthers métamères : c'est ainsi que les homologues de l'acide benzoïque



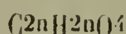
$$C^{2n}H^{2n-8}O^4$$

peuvent donner avec ceux de l'alcool ordinaire



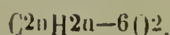
$$C^{2n}H^{2n}H^2O^2$$

une série d'éthers métamères avec ceux que fournissent les acides gras



$$C^{2n}H^{2n}O^4$$

et les alcools de la série aromatique.



$$C^{2n}H^{2n-6}O^2.$$

En résumé, on peut représenter d'une manière générale tous les métamères qui précèdent par la relation :

$$M = (C^{2m}H^{2q-2}O^2 + C^{2x}H^{2y}) \pm (C^{2n}H^{2p}O^4 \mp C^{2x}H^{2y}) - H^2O^2,$$

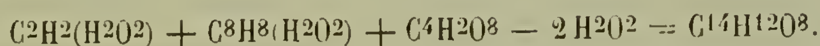
dans laquelle y et x sont susceptibles de prendre une valeur variable, déterminée par la nature des corps que l'on fait réagir.

On peut très-facilement concevoir et réaliser des cas de métamérie analogues avec les autres acides organiques : avec les alcools polyatomiques à 4, 6, 8, etc., équivalents d'oxygène et les acides plus oxygénés que les acides gras ; ou même avec des alcools et des acides d'une oxygénation différente, mais se compensant comme l'indique la formule suivante :

$$M = (C^{2m}H^{2q}O^{2r} \mp C^{2x}H^{2y}O^{2z}) + (C^{2n}H^{2p}O^{2s} \pm C^{2x}H^{2y}O^{2z}) - H^2O^2$$

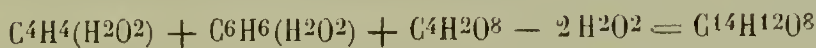
Si le nombre des métamères que l'on obtient par la simple combinaison d'un acide et d'un alcool est considérable, on peut en réaliser un plus grand nombre encore avec trois générateurs, un acide et deux alcools, et réciproquement. Exemples :

L'éther méthylbutyloxalique



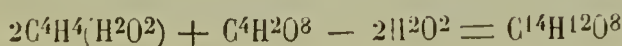
$$C^2H^2(H^2O^2) + C^8H^8(H^2O^2) + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^8.$$

L'éther éthylpropyloxalique



$$C^4H^4(H^2O^2) + C^6H^6(H^2O^2) + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^8$$

et l'éther diéthyloxalique

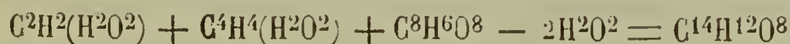


$$2C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^2O^8 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^8$$

Quatre générateurs et plus peuvent fournir une multitude de métamères analogues, mais il est inutile de s'étendre davantage sur ce point.

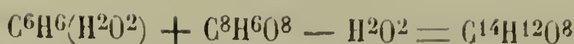
Une autre origine de métamérie est la suivante : On peut la faire dériver d'un nombre inégal de générateurs; mais alors la fonction chimique n'est pas toujours la même comme précédemment. Je prends un exemple.

De l'acide succinique peut se combiner avec une molécule d'alcool méthylique et une molécule d'alcool éthylique, on obtient alors l'éther mythyl éthylsuccinique.



$$C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^4(H^2O^2) + C^8H^6O^8 - 2H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^8$$

D'autre part, ce même acide succinique peut s'unir à une seule molécule d'alcool propylique :



$$C^6H^6(H^2O^2) + C^8H^6O^8 - H^2O^2 = C^{14}H^{12}O^8$$

On obtient ainsi un métamère du corps précédent, mais ce métamère est un éther acide, l'acide propylsuccinique.

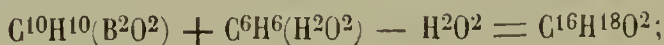
Inversement, les alcools polyatomiques, en se combinant avec des acides à quatre équivalents d'oxygène et en nombre variable, conduiraient à un résultat du même ordre.

On retrouve quelque chose d'analogue dans l'étude des éthers mixtes. La métamérie, dans ce cas encore, peut être produite d'un grand nombre de manières différentes, mais alors la compensation se produit entre les deux alcools. C'est ainsi qu'il y a métamérie entre l'éther butylique



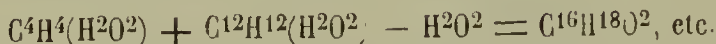
$$C^8H^8(H^2O^2) + C^8H^8(H^2O^2) - H^2O^2 = C^{16}H^{18}O^2$$

l'éther amylpropylique



$$C^{10}H^{10}(B^2O^2) + C^6H^6(H^2O^2) - H^2O^2 = C^{16}H^{18}O^2;$$

L'éther éthylhexylique :



$$C^4H^4(H^2O^2) + C^{12}H^{12}(H^2O^2) - H^2O^2 = C^{16}H^{18}O^2, \text{ etc.}$$

Toutefois, pour en finir avec ce qui est relatif à la métamérie dans les éthers, il me reste à rappeler que les combinaisons alcooliques d'un aldéhyde peuvent être métamères avec les combinaisons alcooliques d'un autre aldéhyde, et qu'il en est de même des composés analogues que donnent les phénols.

J'ai précédemment passé en revue les exemples les plus remarquables d'isomérie proprement dite dans les alcools et les acides ; il devient alors facile de concevoir que par les combinaisons de ces divers isomères, on peut obtenir des éthers présentant entre eux des différences analogues. Cependant il ne faut point perdre de vue que les différences qui séparent de semblables générateurs isomères ne persistent pas toujours dans leurs combinaisons, et que dès lors il n'est pas possible de prévoir *a priori* si les éthers formés seront isomères ou identiques : l'expérience seule peut décider la question.

VI. — *De l'isomérie dans les alcalis et les amides.*

Les alcalis organiques et les amides soit naturels, soit artificiels, présentent une multitude de cas d'isoméries que l'on s'explique le plus souvent en remontant aux véritables générateurs. Je me bornerai à citer quelques exemples caractéristiques pris surtout parmi ceux qui peuvent intéresser le médecin et le physiologiste.

Parmi les alcalis naturels, je citerai d'abord l'isomérie de la quinine avec la quinidine : tandis que d'après M. le professeur Bouchardat (1), la quinine dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, la quinidine, d'après M. Pasteur (2), dévie au contraire fortement à droite ; de plus, il s'agit

(1) *Annales de physique et de chimie*, t. IX, 1843.
(2) *Comptes-rendus de l'Académie*, t. XXXVI et XXXVII.

bien ici d'une isomérie chimique proprement dite; car ces corps donnent deux séries de dérivés isomériques. Chose curieuse, tandis que d'après les mêmes savants, la cinchonine dévie à droite, la cinchonidine dévie fortement à gauche. Voilà donc un nouvel exemple très-remarquable bien propre à justifier l'importance que j'ai attribuée au pouvoir rotatoire dans l'étude de l'isomérie.

L'albumine, la fibrine, la caséine, la vitelline, etc., substances qui jouent un rôle si considérable dans l'organisme, et qui paraissent avoir la même composition centésimale, semblent liées étroitement entre elles par des relations d'isomérie; il s'agit ici, bien entendu, d'un simple rapprochement, car l'équivalent, voire même la composition centésimale exacte de ces corps, est inconnu.

Un autre corps qui joue un rôle fort important dans l'économie et qui mérite d'être rappelé spécialement ici, c'est l'urée, isomérique avec le cyanate d'ammoniaque. Au reste, les composés cyaniques fournissent un grand nombre de cas variés d'isomérie; tel est le cas de la cyamélide et des acides cyanique, dicyanique (Pœnsgen) et cyanurique, etc.

Les ammoniaques composées, dont quelques-unes se rencontrent dans la nature, comme la trimetylammine, fournissent de nombreux cas d'isomérie appartenant en général à la métamérie; c'est ainsi que la trimétylammine, alcali tertiaire, est métamère avec l'éthylmétylammine, alcali secondaire, et aussi avec la propylammine, alcali primaire.

Tous ces cas de métamérie étant, en général, très-simples, je ne m'y arrêterai pas davantage; j'ajouterai seulement que les urées composées présentent précisément des isoméries du même ordre : la butylurée est métamère avec la diméthyléthylurée, avec la diéthylurée, etc.

Les développements que j'ai donnés à propos des éthers sur la métamérie s'appliquant ici dans un sens très-général, je crois inutile d'insister de nouveau sur de tels développements, préférant citer quelques exemples intéressants pris parmi les corps que l'on rencontre au sein des êtres vivants.

Il existe dans la bile un corps fort remarquable, le taurocholate de soude qui, sans l'influence des alcalis, donne un acide particulier, l'acide cholalique et la taurine. Il paraîtrait même, d'après une observation de MM. Ch. Robin et Charcot, que ce dédoublement peut s'effectuer spontanément quand la bile séjourne dans l'estomac.

Bien que la taurine ne soit pas un principe immédiat de la bile, néanmoins ce corps est très-intéressant, car il a pu être reproduit artificiellement.

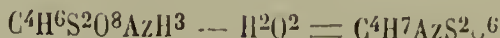
A la formule de ce corps



$$C^4H^7AzS^2O^6$$

répondent celles : du bisulfite d'aldéhyde ammoniaque, d'un amide éthylsulfurique, d'un éther amidosulfurique, d'un éther méthylique de l'acide méthylamidosulfurique... d'un amide éthylénosulfurique, etc. De tous ces corps, le dernier seul est

identique avec la taurine (1); car l'éthylénosulfate d'ammoniaque chauffé à 200° se transforme en taurine.

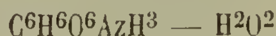


$$C^4H^6S^2O^8AzH^3 - H^2O^2 = C^4H^7AzS^2O^6$$

réaction intéressante, puisqu'elle rattache un principe naturel à un acide artificiel.

Le même acide cholique est combiné dans la bile avec un autre principe extrêmement important pour former l'acide glycocholique, c'est le sucre de gélatine ou glycocolle obtenu pour la première fois par Braconnot, en faisant bouillir de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu. Le même produit se forme également dans le dédoublement de l'acide hippurique, principe contenu dans l'urine des herbivores. Or, si au lieu d'obtenir ce corps artificiellement à la manière de MM. Perkins et Duppa, en faisant réagir par exemple l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque, on combine le glycolide avec l'ammoniaque, on obtient un corps neutre isomérique, le glycolamide.

Il y a plus. A la même formule peuvent répondre trois isomères; ainsi à la formule du lactamide véritable :



$$C^6H^6O^6AzH^3 - H^2O^2$$

répondent :

1° La lactamine ou alanine de M. Strecker.

2° La sarcosine, qui est l'un des produits du dédoublement de la créatine.

(1) Strecker, *Comptes rendus*, t. XXXIX, 1854.

Peut-être que les homologues supérieurs et en particulier la leucine, sont susceptibles de donner lieu à des soméries du même genre. Tous les faits qui se rapportent à ces questions ont une grande importance, car le sucre de gélatine et la leucine résultent du dédoublement des substances albuminoïdes, ce qui donne l'espoir de réaliser peut-être un jour la synthèse de ces derniers principes.

Autre exemple. A la formule



$$C^{14}H^7AzO^4$$

répondent :

1° L'oxybenzammine ou acide benzamique;

2° Le salicylamide, corps neutre;

3° Enfin l'acide anthranilique.

Citons encore comme exemple remarquable d'isomérie dans les amides, le malamide, et l'asparagine, si répandue dans le règne végétal; l'acide malamique et l'acide aspartique, etc.

Enfin il existe des cas d'isomérie fort curieux, qui se produisent soit sous l'influence des alcalis, soit par l'action seule de la chaleur, et qu'il convient d'indiquer ici ; c'est ainsi que l'hydrobenzamide se transforme en une base véritable, l'amarine; que le furfuramide donne la furfurine, etc. Pour revenir de l'amarine par exemple, à l'amide générateur, il faut oxyder cet alcali par le bichromate de potasse, ce qui donne l'acide benzoïque, transformer ensuite cet acide en aldéhyde, et ce dernier en présence de l'ammoniaque donne de l'hydrobenzamide.

J'ajouterai enfin que les cas d'isomérie dans les acides se multiplient chaque jour et donnent lieu souvent à des séries intéressantes, et c'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que d'après M. H. Schiff, on obtient, par l'action des aldéhydes sur l'aniline, une série éthylidénique isomère avec la série éthylénique, c'est-à-dire avec celle qui s'obtient en soumettant l'aniline à l'action du bromure d'éthylène et de ses homologues (1).

(1) *Bullet. de la Société chim.*, juin 1864.

CONCLUSION

Arrivé au terme de cette exposition, il n'est peut-être pas inutile de jeter un coup d'œil en arrière, de rappeler en quelques mots le cadre général de ce travail et de donner aux résultats acquis leur interprétation générale, du moins telle que je la comprends.

Des trois grandes questions à la solution desquelles sont liés si intimement tous les problèmes de la chimie, savoir : la nature des éléments, leur proportion relative et leur arrangement, je ne me suis occupé que de la dernière.

Après avoir compris, sous la dénomination générale d'*isomérie* tous les faits qui se rattachent à la troisième donnée, j'ai dû, pour être logique, diviser l'isomérie en 2 parties : l'isomérie *physique* et l'isomérie *chimique*.

L'isomérie chimique a été à son tour divisée pour en faciliter l'étude et grouper méthodiquement tous les faits qui s'y rattachent. J'ai ensuite choisi, après ces indications générales, une série d'exemples pris parmi les plus intéressants et les mieux étudiés en les classant autant que possible d'une façon simple et systématique.

Enfin, je me suis surtout efforcé de me renfer-

mer dans les données de l'expérience, sans toutefois négliger d'indiquer au besoin les prévisions futures déduites des analogies et de la conception philosophique des faits : c'est ainsi que j'ai surtout pris en considération les générateurs des corps isomères et les phénomènes thermochimiques qui accompagnent les combinaisons ; que je n'ai considéré les ingénieuses conceptions de M. Kékulé que comme des hypothèses propres à rendre compte de la possibilité de l'isomérie dans tel cas donné, mais non comme une théorie propre à dévoiler la constitution des corps.

Si j'ai suivi cette marche sévère, c'est que, à mon sens, la chimie étant une science essentiellement positive, je pense que les problèmes qu'elle présente à l'étude doivent être attaqués et résolus exclusivement au point de vue des principes de la philosophie positive.

Qu'il me soit permis, en terminant ce travail, de justifier en quelque sorte ma manière de voir en citant textuellement les propres paroles de l'un des maîtres de la science, dont les beaux travaux ne sauraient être trop médités et approfondis :

« Dans l'état actuel des choses, notre rôle doit se borner à étudier de la manière la plus attentive et la plus rigoureuse toutes les propriétés des corps ; à comparer avec beaucoup de soin ceux qui, identiques par la composition, diffèrent par les caractères ; à consigner les rapprochements ou les différences qui résultent de cet examen, afin d'accumuler des faits qui, généralisés un jour, serviront de base

à quelque homme de génie pour tirer la lumière du chaos qui nous environne en ce qui touche la véritable constitution des composés si divers que la nature étale à nos yeux ou que nos méthodes nous permettent de créer. » (1)

(1) Aug. Cahours, *Sur les Corps isomères* (*Annales de physique et de chimie*, t. III, p 440; 1864).

A. Parent, imprimeur de la Faculté de Médecine, rue Mr-le-Priuce, 31.